

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 2月28日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-054233

[ST.10/C]:

[JP2001-054233]

出 願 人

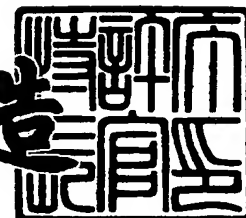
Applicant(s):

キヤノン株式会社

2002年 3月22日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2002-3019143

【書類名】 特許願

【整理番号】 4402117

【提出日】 平成13年 2月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 9/107

【発明の名称】 補給用現像剤及び現像方法

【請求項の数】 18

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 岡戸 謙次

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 吉崎 和巳

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 池田 直隆

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 御厨 裕司

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100096828

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 敬介

【電話番号】 03-3501-2138

【選任した代理人】

【識別番号】 100059410

【弁理士】

【氏名又は名称】 豊田 善雄

【電話番号】 03-3501-2138

【選任した代理人】

【識別番号】 100110870

【弁理士】

【氏名又は名称】 山口 芳広

【電話番号】 03-3501-2138

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 004938

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0101029

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 補給用現像剤及び現像方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 トナーとキャリアからなる二成分現像剤を収容した現像機を用いて潜像保持体の潜像を現像するに際して、補給用現像剤を補給しながら現像を行う現像方法に使用するための補給用現像剤であって、

キャリアとトナーを質量部で、キャリア 1 部に対してトナー 2 ～ 5 0 部の配合割合で含有し、該キャリアが少なくとも無機化合物粒子とバインダー樹脂とを有する磁性微粒子分散型樹脂キャリアであり、該トナーが、重量平均粒径 3 乃至 1 0  $\mu\text{m}$  であり、固体ワックスを 1 乃至 4 0 質量%含有していることを特徴とする補給用現像剤。

【請求項 2】 磁性微粒子分散型樹脂キャリアのバインダー樹脂が熱硬化性樹脂である請求項 1 に記載の補給用現像剤。

【請求項 3】 熱硬化性樹脂が、少なくともフェノール樹脂を含有する請求項 1 又は 2 に記載の補給用現像剤。

【請求項 4】 キャリアコアの表面が、更に別の樹脂で被覆されている請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の補給用現像剤。

【請求項 5】 被覆樹脂が、シリコン樹脂である請求項 4 に記載の補給用現像剤。

【請求項 6】 磁性微粒子分散型キャリアの重量平均粒径が、1 5 乃至 6 0  $\mu\text{m}$  である請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の補給用現像剤。

【請求項 7】 磁性微粒子分散型キャリアが、真比重 2. 5 乃至 4. 5、 $1000/4\pi$  (kA/m) の磁界下で測定した磁化の強さ ( $\sigma_{1000}$ ) が 1 5 乃至 6 5  $\text{Am}^2/\text{kg}$  (emu/g)、残留磁化 ( $\sigma_r$ ) が 0. 1 乃至 2 0  $\text{Am}^2/\text{kg}$  である請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の補給用現像剤。

【請求項 8】 磁性微粒子分散型樹脂キャリアのキャリアコアが重合キャリアコアである請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の補給用現像剤。

【請求項 9】 トナー粒子が重合トナー粒子である請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載の補給用現像剤。

【請求項 1 0】 トナーとキャリアからなる二成分現像剤を収容した現像機を用いて、補給用現像剤を補給しながら潜像保持体の潜像を現像する現像方法において、

補給用現像剤として、キャリアとトナーを質量比で、キャリア 1 部に対してトナー 2 ～ 5 0 部の配合割合で含有し、該キャリアが少なくとも無機化合物粒子とバインダー樹脂とを有する磁性微粒子分散型樹脂キャリアであり、該トナーが、重量平均粒径 3 乃至 1 0  $\mu\text{m}$  であり、固体ワックスを 1 乃至 4 0 質量%含有していることを特徴とする現像方法。

【請求項 1 1】 磁性微粒子分散型樹脂キャリアのバインダー樹脂が熱硬化性樹脂である請求項 1 0 に記載の現像方法。

【請求項 1 2】 熱硬化性樹脂が、少なくともフェノール樹脂を含有する請求項 1 1 に記載の現像方法。

【請求項 1 3】 キャリアコアの表面が、更に別の樹脂で被覆されている請求項 1 0 乃至 1 2 のいずれかに記載の現像方法。

【請求項 1 4】 被覆樹脂が、シリコン樹脂である請求項 1 3 に記載の現像方法。

【請求項 1 5】 磁性微粒子分散型キャリアの重量平均粒径が、2 5 乃至 5 0  $\mu\text{m}$  である請求項 1 0 乃至 1 4 のいずれかに記載の現像方法。

【請求項 1 6】 磁性微粒子分散型キャリアが、真比重 2 . 5 乃至 4 . 5 、1 0 0 0 エルステッドの磁界下で測定した磁化の強さ ( $\sigma_{1000}$ ) が 1 5 乃至 6 0  $\text{A m}^2/\text{kg}$  ( $\text{emu/g}$ )、残留磁化 ( $\sigma_r$ ) が 0 . 1 乃至 2 0  $\text{A m}^2/\text{kg}$  である請求項 1 0 乃至 1 5 のいずれかに記載の現像方法。

【請求項 1 7】 磁性微粒子分散型樹脂キャリアのキャリアコアが重合キャリアコアである請求項 1 0 乃至 1 6 のいずれかに記載の現像方法。

【請求項 1 8】 トナー粒子が重合トナー粒子である請求項 1 0 乃至 1 7 のいずれかに記載の現像方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真法、静電記録法において静電潜像を可視化するための補給用現像剤および現像方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

現在、主流の二成分現像方法は、現像によってトナーを消費させ、キャリアは消費させずに現像機内に滞留させるため、トナー成分のキャリアへの移行によるキャリア汚染が生じ、またはキャリアそのものが現像機内ストレスを受け、その樹脂被覆層が剥がれて、帯電性等の現像剤特性に影響を与え、画像濃度が変動したり、カブリが発生したりする。

【0003】

この問題を解決するものとして、例えば、特公平2-21591号公報に、現像によって消費されるトナーと一緒にキャリアを追加し、現像機内のキャリアを少しずつ入れ替えることにより、帯電量の変化を抑制し、画像濃度を安定化する現像装置、いわゆるトリクル現像装置が開示されている。しかしながら、使用されるキャリアは飽和磁化の大きい鉄粉キャリアであるので、現像機内でのキャリアへのストレスが大きく、コピー操作を繰り返し実施していく間にキャリア劣化しやすいため、補給キャリア量を多くしないと画像劣化が早くなりやすく満足のいくものではなかった。

【0004】

一方、特開平3-145678号公報には、あらかじめ現像機中に収容されているキャリアに比べて高い抵抗値を有するキャリアにトナーを含有させて帯電性の維持、画質低下を抑制することが開示されている。さらに特開平11-223960号公報には、より高い帯電量をトナーに付与するキャリアにトナーを含有させて帯電性の維持、画質低下を抑制することが開示されている。しかしながら、これらの方法では、トナー消費の差により入れ替わるキャリア量が異なることから、現像機中の現像剤の抵抗あるいは帯電量が変化し、画像濃度の変動が発生しやすくなり、満足のいくものではなかった。

【0005】

さらに特開平8-234550号公報には、あらかじめ現像機中に収容されて

いるキャリアと物性の異なるキャリアを含有させた補給トナーを複数種用い、各トナーを順次補給する方法が開示されている。しかしながら、実際には、一つのトナー補給容器内に複数の物性の異なるキャリアを含有させた補給トナーを交じり合わないよう現像機内に順次補給することは、キャリアとトナーの比重が極端に異なることから非常に困難であると共に、キャリアに対してトナーが多いためキャリアの劣化が生じやすく、長期にわたり安定した画像を得ることができない。

## 【 0 0 0 6 】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記の様な種々の問題点を解決することを目的としてなされたものである。すなわち、本発明の目的は、本体寿命を通じて安定な画像を得ることができる補給用現像剤およびそれを用いる現像方法を提供することにある。

## 【 0 0 0 7 】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者等は、本体寿命を通じて良好な特性を示す二成分現像剤を検討した結果、補給用トナーに含ませるキャリアとして、少なくとも無機化合物粒子とバインダー樹脂とを有する磁性微粒子分散型樹脂キャリアを用いることで、トナーとして、重量平均粒径 3 乃至 1 0  $\mu$  m であり、固体ワックスを 1 乃至 4 0 重量%含有しているトナーを用いても、上記課題を解決することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

## 【 0 0 0 8 】

すなわち、本発明は、トナーとキャリアからなる二成分現像剤を収容した現像機を用いて潜像保持体の潜像を現像するに際して、補給用現像剤を補給しながら現像を行う現像方法に使用するための補給用現像剤であって、キャリアとトナーを重量比でキャリア 1 部に対してトナー 2 ～ 5 0 部の配合割合で含有し、そのキャリアが、少なくとも無機化合物粒子とバインダー樹脂とを有する磁性微粒子分散型樹脂キャリアであり、該トナーが、重量平均粒径 3 乃至 1 0  $\mu$  m であり、固体ワックスを 1 乃至 4 0 重量%含有していることを特徴とする。また、磁性微粒子分散型樹脂キャリアのキャリアコアが重合キャリアコアであり、トナー粒子が

重合トナー粒子であることが好ましい。

#### 【0009】

本発明の現像方法は、トナーとキャリアからなる二成分現像剤を収容した現像機を用いて、補給用現像剤を補給しながら潜像保持体の潜像を現像するものであって、補給用現像剤として、キャリアとトナーを重量比でキャリア1部に対してトナー2～50部の配合割合で含有し、かつ、上記キャリアが、少なくとも無機化合物粒子とバインダー樹脂とを有する磁性微粒子分散型樹脂キャリアであり、該トナーが、重量平均粒径3乃至10 $\mu\text{m}$ であり、固体ワックスを1乃至40重量%含有していることを特徴とする。また、磁性微粒子分散型樹脂キャリアのキャリアコアが重合キャリアコアであり、トナー粒子が重合トナー粒子であることが好ましい。

#### 【0010】

特に重合法により製造される分散型キャリアは、粒子に形状的な歪みが少なく、粒子強度が高い球形形状にすることが比較的容易であるため、流動性に優れており、さらに、粒子サイズをシャープに制御することができることから、現像機内に残るキャリアと回収されるキャリアの粒度分布に差が生じにくく、微粉だけあるいは粗粉だけ回収される等の偏在もなく回収性にも優れて好適である。

#### 【0011】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を示して、本発明を詳細に説明する。

#### 【0012】

本発明において用いられるキャリア粒径は、体積基準による50%粒径(D)が好ましくは15～60 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは25～50 $\mu\text{m}$ であることがよい。キャリアの50%粒径が15 $\mu\text{m}$ 未満である場合には、キャリアの流動性が低下し、微粉が蓄積しやすく均一なキャリアの回収が良好に実施できない場合がある。キャリアの50%粒径が60 $\mu\text{m}$ より大きい場合には、磁気ブラシの緻密さが損なわれやすくなり、画像のムラを生じてしまう場合がある。

#### 【0013】

本発明において、キャリアの体積抵抗値は、 $1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$



であることが好ましく、より好ましくは $1 \times 10^9 \sim 1 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ であることが良い。

## 【0014】

キャリアの体積抵抗値が $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満であると、補給用現像剤中のキャリアとトナーが遊離を起こし易く、定量的な補給が難しくなる。

## 【0015】

キャリアの体積抵抗値が $1 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ を超えると、エッジ強調のきつい画像が形成され易く、さらに、キャリア表面の電荷がリークしづらくなるため、チャージアップ現象による画像濃度の低下や、新たに補給されたキャリアとトナーとの帯電が不均一になることによるカブリ及び飛散などを起こしてしまうことがある。さらに、補給容器内壁等の物質と帯電してしまい、本来与えられるべきトナーの帯電量が不均一になってしまうこともある。その他、静電気的な外添剤付着など、画像欠陥を引き起こしやすい。

## 【0016】

キャリアの体積抵抗値の測定は、真空理工（株）社製の粉体用絶縁抵抗測定器を用いて測定した。測定条件は、 $23^\circ\text{C}$ 、60%条件下に24時間以上放置したキャリアを直径20mm（ $0.283 \text{ cm}^2$ ）の測定セル中にいれ、 $11.8 \text{ kPa}$ （ $120 \text{ g/cm}^2$ ）の荷重電極で挟み、厚みを2mmとし、印加電圧を500Vで測定した。

## 【0017】

キャリアの真比重は、2.5～4.5、好ましくは2.8～4.2である。真比重が4.5を超えるとトナーとの比重差が大きくなり、キャリアの回収が安定に行われにくくなり、装置が複雑になり易い。一方、真比重が2.5未満であると、キャリアの磁気特性とも関係するが、キャリア付着が生じやすくなる。

## 【0018】

キャリアの磁気特性は、 $1000/4\pi$ （ $\text{kA/m}$ ）[1000エルステッド]での磁化の強さが、好ましくは $15 \sim 65 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 、より好ましくは $25 \sim 45 \text{ Am}^2/\text{kg}$ であるような低磁気力であることが良い。

## 【0019】

キャリアの磁化の強さが  $65 \text{ A m}^2 / \text{kg}$  を超えると、キャリア粒径にも関係するが、現像機内でのストレスが大きくなりキャリア劣化が促進され、補給キャリア量を多くしないと、特に多数枚の複写又はプリントによる現像剤の耐久劣化が生じやすい。

## 【 0 0 2 0 】

また、キャリアの残留磁化が、 $20 \text{ A m}^2 / \text{kg}$  を超えると、磁気凝集により流動性が悪化して、トナーとの混合性が低下し、カブリ等の画像劣化が生じやすくなる。

## 【 0 0 2 1 】

キャリアの磁化の強さが  $15 \text{ A m}^2 / \text{kg}$  未満、あるいは、残留磁化が  $0.1 \text{ A m}^2 / \text{kg}$  未満では、キャリア微粉を除去してもキャリアの磁気力が低下し、キャリア付着が生じやすく、補給キャリア量を多くしないとトナー搬送性が低下し易い。

## 【 0 0 2 2 】

キャリアの磁気特性の測定は、理研電子（株）製の振動磁場型磁気特性自動記録装置 BHV-35 を用いて行なった。測定条件としては、キャリア粉体の磁気特性は  $1000 / 4\pi$  ( $\text{kA} / \text{m}$ ) の外部磁場を作り、そのときの磁化の強さを求めた。キャリアを円筒状のプラスチック容器にキャリア粒子が動かないように十分密になるようにパッキングした状態に作製し、この状態で磁化モーメントを測定し、試料を入れたときの実際の質量を測定して、磁化の強さ ( $\text{A m}^2 / \text{kg}$ ) を求めた。

## 【 0 0 2 3 】

本発明において、キャリアコアに用いる無機化合物粒子としての磁性粒子としては、下記式（１）又は（２）で表される磁性を有するマグネタイト又はフェライトが挙げられる。

## 【 0 0 2 4 】



（式中、Mは3価、2価又は1価の金属イオンを示す。）

## 【0025】

Mとしては、Mg、Al、Si、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Cd、Sn、Ba、Pb及びLiが挙げられ、これらは、単独あるいは複数で用いることができる。

## 【0026】

上記の磁性を有する金属化合物粒子の具体的化合物としては、例えば、マグネタイト、Zn-Fe系フェライト、Mn-Zn-Fe系フェライト、Ni-Zn-Fe系フェライト、Mn-Mg-Fe系フェライト、Ca-Mn-Fe系フェライト、Ca-Mg-Fe系フェライト、Li-Fe系フェライト及びCu-Zn-Fe系フェライトの如き鉄系酸化物が挙げられる。

## 【0027】

さらに、本発明において、キャリアコアに用いる無機微粒子としては、上記の磁性粒子と下記の非磁性の金属化合物とを混合して用いても良い。

## 【0028】

非磁性の金属化合物としては、例えば、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $CaO$ 、 $TiO_2$ 、 $V_2O_5$ 、 $CrO$ 、 $MnO_2$ 、 $\alpha-Fe_2O_3$ 、 $CoO$ 、 $NiO$ 、 $CuO$ 、 $ZnO$ 、 $SrO$ 、 $Y_2O_3$ 及び $ZrO_2$ が挙げられる。この場合、1種類の金属化合物を用いることもできるが、とくに好ましくは少なくとも2種以上の金属化合物を混合して用いるのが良い。その場合には、比重や形状が類似している粒子を用いるのが結着樹脂との密着性及びキャリアコア粒子の強度を高めるために、より好ましい。

## 【0029】

組み合わせの具体例としては、例えば、マグネタイトとヘマタイト、マグネタイトと $\gamma-Fe_2O_3$ 、マグネタイトと $SiO_2$ 、マグネタイトと $Al_2O_3$ 、マグネタイトと $TiO_2$ 、マグネタイトとCa-Mn-Fe系フェライト、マグネタイトとCa-Mg-Fe系フェライトが好ましく用いることができる。中でもマグネタイトとヘマタイトの組み合わせが特に好ましく用いることができる。

## 【0030】

上記の磁性を示す金属化合物を単独で使用する場合、又は非磁性の金属化合物

と混合して使用する場合、磁性を示す金属化合物の個数平均粒径は、キャリアコアの個数平均粒径によっても変わるが、好ましくは $0.02 \sim 2 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ であることが良い。

## 【0031】

磁性を示す金属化合物の個数平均粒径が $0.02 \mu\text{m}$ 未満の場合には、キャリア中に多量に含有させることが難しく、好ましい磁気特性が得られ難くなる。磁性を示す金属化合物の個数平均粒径が $2 \mu\text{m}$ を超える場合には、分散が不均一になりやすく強度の高い好ましい範囲の粒径のキャリアが得られ難くなる。

## 【0032】

磁性を有する金属化合物と非磁性の化合物とを混合して用いる場合、非磁性の金属化合物の個数平均粒径は、好ましくは $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ であり、磁性を有する金属化合物よりも大きい粒径であることが好ましい抵抗が得られ易いので良い。

## 【0033】

上記金属酸化物の個数平均粒径は、日立製作所（株）製の透過型電子顕微鏡H-800により $5000 \sim 20000$ 倍に拡大した写真画像を用い、ランダムに粒径 $0.01 \mu\text{m}$ 以上の粒子を300個以上抽出し、ニレコ社（株）製の画像処理解析装置Luzex 3により水平方向フェレ径をもって金属酸化物粒径として測定し、平均化处理して個数平均粒径を算出した。

## 【0034】

本発明のキャリアコアにおいて、金属化合物の含有量は、キャリアコアに対して、好ましくは80～99質量%であることが良い。

## 【0035】

金属化合物の含有量が80質量%未満であると、帯電性が不安定になりやすく、特に低温低湿環境下においてキャリアが帯電し、その残留電荷が残存し易くなるために、微粉トナーや外添剤がキャリア粒子表面に付着し易くなり、さらに、適度な比重が得られなくなる。金属化合物の含有量が99重量%を超えると、キャリア強度が低下して、耐久によるキャリアの割れなどの問題を生じ易くなる。

## 【0036】

さらに本発明の好ましい形態としては、磁性を有する金属化合物と非磁性の化合物との混合物を含有するキャリアコアにおいて、含有する金属化合物全体に占める磁性を有する金属化合物の含有量が好ましくは50～95質量%、より好ましくは60～95質量%であることが良い。

## 【0037】

本発明に用いるキャリアコア粒子のバインダー樹脂（結着樹脂）としては、熱硬化性樹脂であり、一部または全部が3次元的に架橋されている樹脂であることが好ましい。このことにより、分散する金属化合物粒子を強固に結着できるため、キャリアコアの強度を高めることができ、多数枚の複写においても金属化合物の脱離が起こり難く、さらに、被覆樹脂を、より良好に被覆することが容易になる。

## 【0038】

磁性体分散型キャリアコアを得る方法としては、特に以下に記載する方法に限定されるものではないが、本発明においては、モノマーと溶媒が均一に分散又は溶解されているような溶液中から、モノマーを重合させることにより粒子を生成する重合法の製造方法、特に、キャリアコア粒子中に分散する金属酸化物に、親油化処理を施すことにより、粒度分布のシャープな、微粉の少ない磁性体分散型樹脂キャリアコアを得る方法が、好適に用いられる。

## 【0039】

キャリアコア粒子の結着樹脂に使用されるモノマーとしては、ラジカルの重合性モノマーを用いることができる。例えばスチレン；*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-エチルスチレン、*p*-ターシャリーブチルスチレンの如きスチレン誘導体；アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸*n*-プロピル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル；メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸*n*-プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル

酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノメチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ベンジルの如きメタクリル酸エステル類；2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、n-ブチルエーテル、イソブチルエーテル、 $\beta$ -クロルエチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、p-メチルフェニルエーテル、p-クロルフェニルエーテル、p-ブロムフェニルエーテル、p-ニトロフェニルビニルエーテル、p-メトキシフェニルビニルエーテルの如きビニルエーテル；ブタジエンの如きジエン化合物を挙げることができる。

## 【0040】

これらのモノマーは単独または混合して使用することができ、好ましい特性が得られるような好適な重合体組成を選択することができる。

## 【0041】

もっとも好ましい結着樹脂は、フェノール系樹脂である。その出発原料としては、フェノール、m-クレゾール、3, 5-キシレノール、p-アルキルフェノール、レゾルシル、p-tert-ブチルフェノールの如きフェノール化合物、ホルマリン、パラホルムアルデヒド、フルフラールの如きアルデヒド化合物が挙げられる。特にフェノールとホルマリンの組み合わせが好ましい。

## 【0042】

これらのフェノール樹脂を用いる場合には、硬化触媒として塩基性触媒を用いることができる。塩基性触媒として通常のレゾール樹脂製造に使用される種々のものを用いることができる。具体的にはアンモニア水、ヘキサメチレンテトラミン、ジエチルトリアミン、ポリエチレンイミンの如きアミン類を挙げることができる。

## 【0043】

本発明において、キャリアコアに含有される金属化合物は、親油化処理されていることが磁性キャリア粒子の粒度分布をシャープにすること及び金属化合物粒子のキャリアからの脱離を防止する上で好ましい。親油化処理された金属化合物

を分散させたキャリアコア粒子を形成する場合、モノマーと溶媒が均一に分散又は溶解している液中から重合反応が進むと同時に溶液に不溶化した粒子が生成する。そのときに金属酸化物が粒子内部で均一に、かつ高密度に取り込まれる作用と粒子同士の凝集を防止し粒度分布をシャープ化する作用があると考えられる。更に、親油化処理を施した金属化合物を用いた場合、懸濁安定剤を用いる必要がなく、懸濁安定剤がキャリア表面に残存することによる帯電性阻害、コート時におけるコート樹脂の不均一性、シリコン樹脂の如き反応性樹脂をコートした場合における反応阻害を防止することができる。また、懸濁安定剤が表面に存在しないこと及び、それに付随する弊害を無くすことを容易にしている。

## 【0044】

親油化処理は、エポキシ基、アミノ基及びメルカプト基から選ばれた、1種又は2種以上の官能基を有する有機化合物や、それらの混合物である親油化処理剤で処理されていることが好ましい。特に、本発明の帯電付与能が安定したキャリアを得るためには、エポキシ基が好ましく用いられる。

## 【0045】

磁性金属酸化物粒子は、磁性金属酸化物粒子100質量部当り好ましくは0.1～10質量部、より好ましくは0.2～6質量部の親油化処理剤で処理されているのが、磁性金属酸化物粒子の親油性及び疎水性を高める上で好ましい。

## 【0046】

エポキシ基を有する親油化処理剤としては、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)トリメトキシシラン、エピクロルヒドリン、グリシドール及びスチレン-(メタ)アクリル酸グリシジル共重合体が挙げられる。

## 【0047】

アミノ基を持つ親油化処理剤としては、例えば、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメトキシジエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- $\beta$ -(アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- $\beta$ -(アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-フェニル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、エチレンジアミ

ン、エチレントリアミン、スチレンー（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体及びイソプロピルトリ（N-アミノエチル）チタネート等が用いられる。

#### 【 0 0 4 8 】

メルカプト基を有する親油化処理剤としては、例えば、メルカプトエタノール、メルカプトプロピオン酸及びγ-メルカプトプロピルトリメトキシシランが用いられる。

#### 【 0 0 4 9 】

キャリアコア表面を被覆する樹脂は、特に限定を受けるものではない。具体的には、例えば、ポリスチレン、スチレンーアクリル共重合体の如きアクリル樹脂、塩化ビニル、酢酸ビニル、ポリフッ化ビニリデン樹脂、フルオロカーボン樹脂、パーフロロカーボン樹脂、溶剤可溶性パーフロロカーボン樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリビニルピロリドン、石油樹脂、セルロース、セルロース誘導体、ノボラック樹脂、低分子量ポリエチレン、飽和アルキルポリエステル樹脂、芳香族ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、フェノール樹脂、変性フェノール樹脂、マレイン樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、無水マレイン酸とテレフタル酸と多価アルコールとの重縮合によって得られる不飽和ポリエステル、尿素樹脂、メラミン樹脂、尿素-メラミン樹脂、キシレン樹脂、トルエン樹脂、グアナミン樹脂、メラミン-グアナミン樹脂、アセトグアナミン樹脂、グリプタール樹脂、フラン樹脂、シリコーン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂及びポリウレタン樹脂を挙げることができる。

#### 【 0 0 5 0 】

中でもポリフッ化ビニリデン樹脂、フルオロカーボン樹脂、パーフロロカーボン樹脂、溶剤可溶性パーフロロカーボン樹脂等の含フッ素系樹脂、あるいはシリコーン樹脂が離型性が高く好ましい。

#### 【 0 0 5 1 】



本発明において、シリコーン樹脂が、コアとの密着性、スペント防止、皮膜強度の観点から、好ましく用いられる。シリコーン樹脂は、単独で用いることもできるが、被覆層の強度を更に高め、好ましい帯電に制御するために、カップリング剤と併用して用いることが好ましい。更に、前述のカップリング剤は、その一部が、樹脂をコートする前に、キャリアコア表面に処理される、いわゆるプライマー剤として用いられることが好ましく、その後の被覆層が、共有結合を伴った、より密着性の高い状態で形成することができる。

## 【 0 0 5 2 】

カップリング剤としては、アミノシランを用いると良い。その結果、ポジ帯電性を持ったアミノ基をキャリア表面に導入でき、良好にトナーに負帯電特性を付与できる。更に、アミノ基の存在は、金属化合物に好ましく処理されている親油化処理剤と、シリコーン樹脂の両者を活性化させるため、シリコーン樹脂のキャリアコアとの密着性を更に高め、同時に樹脂の硬化を促進することで、より強固な被覆層を形成することができる。

## 【 0 0 5 3 】

本発明の補給現像剤においては、上述のキャリアと後述のトナーとを、キャリア 1 質量部に対してトナー 2 ～ 5 0 質量部の配合割合で含有させたことに特徴がある。トナーが 2 質量部未満であると、本発明の磁性微粒子分散型キャリアを用いても、耐久によるカブリあるいはトナー飛散等が生じやすく、サービスマンによる現像剤の交換が必要となり好ましくない。一方、5 0 質量部を超えると、現像剤の寿命は向上するものの、キャリア量が多いために、補給現像剤量が重くなり、補給現像剤容器から、現像機への排出性が悪化したり、回収した劣化現像剤の回収手段が複雑になったりして好ましくない。さらに、補給現像剤容器内の実質トナー量が減少して、トナー容器の交換頻度が多くなり、ユーザーの負荷が増えるばかりでなく、コストUPにもなり好ましくない。

## 【 0 0 5 4 】

上述のキャリアと組み合わせて二成分系現像剤を構成するためのトナーは、少なくともトナー用結着樹脂及び着色剤を含有するものであり、重量平均粒径が 3 ～ 1 0  $\mu\text{m}$ 、好ましくは 3 ～ 8  $\mu\text{m}$ であることが、特に有効である。トナーの重

量平均粒径が  $3\ \mu\text{m}$  未満の場合には、特に低温環境下においてチャージアップの如き問題が起こり易くなり、本発明のキャリアを用いた効果が充分に得られ難くなり、さらに、トナー自身としても粉体としてのハンドリング性が低い。トナーの重量平均粒径が  $10\ \mu\text{m}$  を超えると、特に高温高湿下において、飛散及びカブリの如き問題が起こり易く、本発明のキャリアを用いた効果が充分に見られなくなる。さらに、トナー粒子 1 個が大きくなるために、解像度が高く、緻密な画像が得られ難く、さらに、静電的な転写を行なうと、トナーの飛び散りが生じ易くなる。

## 【 0 0 5 5 】

トナーの平均粒径及び粒度分布の測定は、以下の通り行った。

## 【 0 0 5 6 】

電解質溶液  $100\sim150\text{ml}$  に界面活性剤（アルキルベンゼンスルホン酸塩）を  $0.1\sim5\text{ml}$  添加し、これに測定試料を  $2\sim20\text{mg}$  添加する。試料を懸濁した電解液を超音波分散器で  $1\sim3$  分間分散処理して、コールターカウンターマルチサイザー（コールター社製）により  $17\ \mu\text{m}$  または  $100\ \mu\text{m}$  等の適宜トナーサイズに合わせたアパチャーを用いて体積を基準として  $0.3\sim40\ \mu\text{m}$  の粒度分布等を測定する。この条件で測定した個数平均粒径、重量平均粒径をコンピュータ処理により求め、さらに個数基準の粒度分布より個数平均粒径の  $1/2$  倍径累積分布以下の累積割合を計算し、 $1/2$  倍径累積分布以下の累積値を求める。同様に体積基準の粒度分布より重量平均粒径の 2 倍径累積分布以上の累積割合を計算し、2 倍径累積分布以上の累積値を求める。

## 【 0 0 5 7 】

さらにトナーは、平均円形度が  $0.960$  以上であることが好ましい。

## 【 0 0 5 8 】

平均円形度が  $0.960$  未満であるトナーにおいては、現像剤の流動性変化が大きくなりやすく、キャリアの回収が不安定になりやすいだけでなく、長期の耐久試験において帯電量の変化を起こし易い。平均円形度が上記の範囲内であるトナーは、紙上への転写効率が高く、感光体上に乗せるトナー量が少なくても、これまでのトナーと同等の濃度が出せるため、コスト面においても有利である。ま

た、キャリア上を転がり易く、さらに現像剤のパッキング密度が高く安定し易いため、キャリアとの接触機会は多く、常に安定した帯電を保持し易いと同時に、キャリアの回収も密度変化が小さいため、安定に行われるので好適である。

## 【 0 0 5 9 】

また、本発明における平均円形度とは、粒子の形状を定量的に表現する指標として用いたものであり、本発明では東亜医用電子製フロー式粒子像分析装置「FPIA-1000」を用いて測定を行い、測定された粒子の円形度（ $a_i$ ）を下記式（3）により求め、さらに下記式（4）で示すように測定された全粒子の円形度の総和を全粒子数（ $m$ ）で除した値を平均円形度（ $a_m$ ）と定義する。

## 【 0 0 6 0 】

## 【数 1】

$$\text{円形度} (a_i) = L_0 / L \quad \text{式 (3)}$$

（式中、 $L_0$ はトナー粒子像と同じ投影面積をもつ円の周囲長を示し、 $L$ はトナー粒子の投影像の周囲長を示す。）

## 【 0 0 6 1 】

## 【数 2】

$$\text{平均円形度} (a_m) = \sum_{i=1}^m a_i / m \quad \text{式 (4)}$$

## 【 0 0 6 2 】

なお、本発明で用いる測定装置である「FPIA-1000」は、各粒子の円形度を算出後、平均円形度の算出に当たって、粒子を得られた円形度によって、円形度0.40～1.00を61分割したクラスに分け、分割点の中心値と頻度を用いて平均円形度の算出を行う算出法を用いている。しかしながら、この算出法で算出される平均円形度の各値と、上述した各粒子の円形度を直接用いる算出式によって算出される平均円形度の各値との誤差は、非常に少なく、実質的には無視できる程度のものであり、本発明においては、算出時間の短縮化や算出演算式の簡略化の如きデータの取り扱い上の理由で、上述した各粒子の円形度を直接用いる算出式の利用し、一部変更したこのような算出法を用いても良い。

## 【 0 0 6 3 】

測定手順としては、以下の通りである。

【 0 0 6 4 】

界面活性剤約 0. 1 m g を溶解している水 1 0 m l に、磁性トナー約 5 m g を分散させて分散液を調製し、超音波（2 0 k H z，5 0 W）を分散液に 5 分間照射し、分散液濃度を 5 0 0 0 ～ 2 万個 /  $\mu$  l として、前記装置により測定を行い、3  $\mu$  m 以上の円相当径の粒子群の平均円形度及びモード円形度を求める。

【 0 0 6 5 】

本発明における平均円形度とは、トナーの凹凸の度合いの指標であり、磁性トナーが完全な球形の場合 1. 0 0 0 を示し、トナーの表面形状が複雑になるほど平均円形度は小さな値となる。

【 0 0 6 6 】

トナーに使用される結着樹脂としては、下記の結着樹脂の使用が可能である。

【 0 0 6 7 】

例えば、ポリスチレン、ポリ  $\rho$ -クロルスチレン、ポリビニルトルエンの如きスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン- $\rho$ -クロルスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン- $\alpha$ -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体の如きスチレン系共重合体；ポリ塩化ビニル；フェノール樹脂；天然変性フェノール樹脂；天然樹脂変性マレイン酸樹脂；アクリル樹脂；メタクリル樹脂；ポリ酢酸ビニル；シリコン樹脂；ポリエステル樹脂；ポリウレタン；ポリアミド樹脂；フラン樹脂；エポキシ樹脂；キシレン樹脂；ポリビニルブチラール；テルペン樹脂；クマロンインデン樹脂；石油系樹脂が使用できる。好ましい結着樹脂としては、スチレン系共重合体もしくはポリエステル樹脂が挙げられる。また、架橋されたスチレン系樹脂も好ましい結着樹脂である。

## 【 0 0 6 8 】

スチレン系共重合体の重合性単量体として、スチレンモノマーとスチレンコモノマーが用いられるが、スチレンモノマーに対するコモノマーとしては、例えば、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドのような二重結合を有するモノカルボン酸もしくはその置換体；例えば、マレイン酸、マレイン酸ブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸ジメチルのような二重結合を有するジカルボン酸及びその置換体；例えば、塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニルのようなビニルエステル類；例えば、エチレン、プロピレン、ブチレンのようなエチレン系オレフィン類；例えば、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトンのようなビニルケトン類；例えば、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルのようなビニルエーテル類；の如きビニル単量体が単独もしくは組み合わせて用いられる。

## 【 0 0 6 9 】

本発明において、トナーの結着樹脂のTHF可溶分の数平均分子量は3,000~100万（より好ましくは、6,000~20万）がよい。

## 【 0 0 7 0 】

本発明において、トナーのTHF可溶分とは、以下の様に調製したものである。

## 【 0 0 7 1 】

予めトナーをソックスレー抽出器を用い、トルエン溶剤で20時間抽出を行い、得られた抽出液をロータリーエバポレーターでトルエンを留去せしめた後、テトラヒドロフラン（THF）に可溶させる。そのようにして得たTHF可溶分を、ポア径が0.3  $\mu$ mの耐溶剤性メンブランフィルターでろ過したサンプルを、ウォーターズ社製150Cを用い、カラム構成は昭和電工製A-801, 802, 803, 804, 805, 806, 807を連結し標準ポリスチレン樹脂の検量線を用い、分子量分布を測定してTHF可溶分の数平均分子量を測定し得る。

## 【 0 0 7 2 】

スチレン系重合体またはスチレン系共重合体は架橋されていても良く、さらに架橋されている樹脂と架橋されていない樹脂との混合樹脂でも良い。

## 【 0 0 7 3 】

結着樹脂の架橋剤としては、主として2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物を用いてもよい。例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンのような芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレートのような二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンの如きジビニル化合物；および3個以上のビニル基を有する化合物が挙げられる。これらは単独もしくは混合物として用いられる。

## 【 0 0 7 4 】

架橋剤の添加量としては、重合性単量体100質量部に対して0.001～10質量部が好ましい。

## 【 0 0 7 5 】

また、トナーは荷電制御剤を含有しても良い。

## 【 0 0 7 6 】

トナーを負帯電性に制御するものとして下記物質がある。例えば、有機金属化合物、キレート化合物が有効であり、さらにモノアゾ金属化合物、アセチルアセトン金属化合物、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ダイカルボン酸系の金属化合物が好ましく用いられる。さらに、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びそれらの金属塩、それらの無水物、それらのエステル類、ビスフェノールの如きそれらのフェノール誘導体類；尿素誘導体；含金属サリチル酸系化合物；含金属ナフトエ酸化合物；ホウ素化合物；4級アンモニウム塩；カリックスアーレン；ケイ素化合物；スチレン-アクリル酸共重合体；スチレン-メタクリル酸共重合体；スチレン-アクリル-スルホン酸共重合体；及びノンメタルカルボン酸系化合物が挙げられる。

## 【 0 0 7 7 】

トナーを正荷電性に制御するものとして下記物質がある。例えば、ニグロシン及び脂肪酸金属塩等による変性物、グアニジン化合物、イミダゾール化合物、トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートなどの4級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩等のオニウム塩及びこれらのレーキ顔料、トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料（レーキ化剤としては、りんタングステン酸、りんモリブデン酸、りんタングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物など）、高級脂肪酸の金属塩；ジブチルスズオキサイド、ジオクチルスズオキサイド、ジシクロヘキシルスズオキサイドなどのジオルガノスズオキサイド；ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレートなどのジオルガノスズボレート類；これらを単独で或いは2種類以上組合せて用いることができる。これらの中でも、ニグロシン系、4級アンモニウム塩の如き荷電制御剤が特に好ましく用いられる。

## 【0078】

これらの荷電制御剤は、トナーの樹脂成分100質量部に対して0.01～20質量部、好ましくは0.1～10質量部、より好ましくは0.2～4質量部使用するのが良い。

## 【0079】

本発明に用いられるトナーの着色剤は、黒色着色剤としてカーボンブラック、磁性体、以下に示すイエロー／マゼンタ／シアン着色剤を用い黒色に調合されたものが利用される。

## 【0080】

イエロー着色剤としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物が用いられる。具体的には、C. I. ピグメントイエロー12、13、14、15、17、62、74、83、93、94、95、109、110、111、128、129、147、168又は180が好適に用いられる。さらにC. I. ソルベントイエロー93、162等の染料を併用しても良い。

## 【 0 0 8 1 】

マゼンタ着色剤としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アンスラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物が用いられる。具体的には、C. I. ピグメントレッド 2、3、5、6、7、23、48：2、48：3、48：4、57：1、81：1、144、146、166、169、177、184、185、202、206、220、221 又は 254 が好適に用いられる。

## 【 0 0 8 2 】

シアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アンスラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物等が利用できる。具体的には、C. I. ピグメントブルー 1、7、15、15：1、15：2、15：3、15：4、60、62、66 が特に好適に利用できる。

## 【 0 0 8 3 】

これらの着色剤は、単独又は混合し更に固溶体の状態で用いることができ、色相角、彩度、明度、耐候性、OHP 透明性、トナー中への分散性の点から選択される。該着色剤の添加量は、樹脂 100 質量部に対し 1～20 質量部添加して用いられる。

## 【 0 0 8 4 】

トナー粒子には、固体ワックスが 1～40 質量%、好ましくは 2～30 質量% 含有されることが好適である。ワックスが 1 質量% 未満であるとオフセット抑制効果が小さく、40 質量% を超えるとトナー表面にも偏在するようになり、キャリア汚染等が生じやすくなることで補給キャリア量を多くしないと、画像濃度変化が大きくなりやすいばかりでなく、キャリアの流動性が変化するために、現像剤の密度変化が大きくなり、キャリアの回収が不安定になってしまう。

## 【 0 0 8 5 】

好ましいワックスとして、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) によって測定される分子量分布において、重量平均分子量 (Mw) / 数平均分子量 (Mn) が 1.45 以下であり、かつ溶解度パラメーターが 8.4～10.5



のワックスを用いることにより、トナーは流動性に優れ、光沢ムラのない均一な定着画像が得られ、さらに定着装置の加熱部材に対する汚染や保存性の低下が生じ難く、かつ定着性及び定着画像の光透過性に優れ、トナーを溶融させて透明性に優れたフルカラーOHPを作成する際に、ワックスの一部または全部が適度に加熱部材を被覆し、トナーがオフセットすることなく、フルカラーOHPが作成でき、かつ良好な低温定着性が発現できることに加えて、圧接部材の長寿命化を達成できる。

## 【 0 0 8 6 】

Mw/Mnがさらに好ましくは1.30以下であることが、トナーの良好な転写性及び感光体に接触して帯電するための接触帯電手段に対する汚染の防止の点で、より好ましい。

## 【 0 0 8 7 】

本発明においてワックスの分子量分布は、ダブルカラムを用いたGPCにより次の条件で測定される。

## 【 0 0 8 8 】

(GPC測定条件)

装置 : GPC-150C (ウォーターズ社製)

カラム : GMH-HT 30. cm 2 連 (東ソー社製)

温度 : 135℃

溶媒 : o-ジクロロベンゼン (0.1%アイオノール添加)

流速 : 1.0 ml/min

試料 : 濃度0.15%の試料を0.4 ml 注入

以上の条件で測定し、試料の分子量算出にあたっては単分散ポリウレタン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用する。さらに、Mark-Houwink粘度式から導き出される換算式でポリエチレン換算することによって、重量平均分子量および数平均分子量を算出する。

## 【 0 0 8 9 】

本発明に用いられるワックスの融点は、40～150℃であることが好ましく、50～120℃が特に好ましい。ワックスの融点が40℃より低い場合はトナ

一の耐ブロッキング性を弱め、多数枚の複写時でのスリーブを汚染しやすくなり、画像形成スピードを変えた際に現像剤のコートが不均一となり画像濃度ムラが生じやすい。ワックスの融点が $150^{\circ}\text{C}$ を超える場合は、粉碎法によるトナーの製法において結着樹脂との均一混合に過大のエネルギーが必要になり、重合法によるトナーの製法においても結着樹脂への均一化のために、粘度を高めることによる装置の大型化あるいは相溶する量に限界があるため、多量に含有されることが難しくなるなど好ましくない。

## 【0090】

ワックスの融点は、ASTM D3418-8に準じて測定される吸熱曲線における主体極大ピーク (main peak) 値の温度とする。

## 【0091】

ASTM D3418-8に準ずる測定には、例えばパーキンエルマー社製DSC-7を用い行う。装置検出部の温度補正はインジウム亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。サンプルはアルミニウム製パンを用い対照用に空パンをセットし、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で温度 $20\sim 200^{\circ}\text{C}$ の範囲で測定を行う。

## 【0092】

本発明に用いられるワックスの $100^{\circ}\text{C}$ における溶融粘度は、 $1\sim 50\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であることが好ましく、更に $3\sim 30\text{ mPa}\cdot\text{s}$ を有するワックス化合物が特に好ましい。

## 【0093】

ワックスの溶融粘度が $1\text{ mPa}\cdot\text{s}$ より低い場合には、磁性キャリアを用いトナーを現像する際にトナーと磁性キャリア間のズリ力によりダメージを生じやすく、外添剤の埋没やトナー破砕が生じやすく、種々の画像形成スピードに対して、常に安定量の現像剤をコートするのが難しくなる傾向がある。ワックスの溶融粘度が $50\text{ mPa}\cdot\text{s}$ を超える場合には、重合方法を用いてトナーを製造する際、分散質の粘度が高すぎ、均一な粒径を有する微小粒径のトナーを得ることが容易でなく、粒度分布の広いトナーとなりやすい。

## 【0094】

ワックスの溶融粘度の測定は、H A A K E 社製 V T - 5 0 0 にてコーンプレート型ローター ( P K - 1 ) を用い測定する方法が挙げられる。

## 【 0 0 9 5 】

さらに、本発明に用いられるワックスは、G P C により測定される分子量分布が、2 つ以上のピーク又は 1 つ以上のピークと 1 つ以上のショルダーとを有し、かつ分子量分布において、重量平均分子量 ( M w ) が 2 0 0 ~ 2 0 0 0 、数平均分子量 ( M n ) が 1 5 0 ~ 2 0 0 0 であることが好ましい。上述の分子量分布は、単一のワックス又は複数のワックスのいずれで達成しても良く、結果として結晶性が阻害でき、透明性が一層向上することを見い出した。2 種以上のワックスをブレンドする方法としては特に制約を受けるものではないが、例えばブレンドするワックスの融点以上においてメディア式分散機 ( ボールミル、サンドミル、アトライター、アベックスミル、コボールミル、ハンディミル ) を用いて溶融ブレンドすることや、ブレンドするワックスを重合性単量体中へ溶解させ、メディア式分散機にてブレンドすることも可能である。このとき添加物として、顔料、荷電制御剤、重合開始剤を使用しても構わない。

## 【 0 0 9 6 】

ワックスの重量平均分子量 ( M w ) は 2 0 0 ~ 2 0 0 0 、数平均分子量 ( M n ) は 1 5 0 ~ 2 0 0 0 であることが好ましい。より好ましくは M w が 2 0 0 ~ 1 5 0 0 、さらに好ましくは 3 0 0 ~ 1 0 0 0 、M n は 2 0 0 ~ 1 5 0 0 、さらに好ましくは 2 5 0 ~ 1 0 0 0 であることが良い。ワックスの M w が 2 0 0 未満又は M n が 1 5 0 未満の場合には、トナーの耐ブロッキング性が低下することがある。ワックスの M w が 2 0 0 0 超又は M n が 2 0 0 0 超の場合には、ワックス自体の結晶性が発現し、透明性が低下することがある。

## 【 0 0 9 7 】

本発明に用いることが可能なワックスとしては、例えばパラフィン系ワックス、ポリオレフィン系ワックス、これらの変性物 ( 例えば、酸化物やグラフト処理物 ) 、高級脂肪酸、およびその金属塩、アミドワックス、及びエステル系ワックスなどが挙げられる。その中でも、より高品位なフルカラー O H P 画像が得られる点でエステルワックスが特に好ましい。

## 【 0 0 9 8 】

次に本発明に用いられる平均円形度 0.960 以上のトナーを製造するための好ましい方法について説明する。本発明に用いられるトナーは、粉碎トナー製法及び重合トナー製法を用いて製造することが可能であるが、好ましくは重合トナー製法が用いられる。

## 【 0 0 9 9 】

重合トナーの製造法は、特公昭 56-13945 号公報等に記載のディスク又は多流体ノズルを用い溶融混合物を空气中に霧化し球状トナーを得る方法や、特公昭 36-10231 号公報、特開昭 59-53856 号公報、特開昭 59-61842 号公報に述べられている懸濁重合法を用いて直接トナーを生成する方法や、単量体には可溶で得られる重合体が不溶な水系有機溶剤を用い直接トナーを生成する分散重合法又は水溶性極性重合開始剤存在下で直接重合しトナーを生成するソープフリー重合法に代表される乳化重合法や、予め一次極性乳化重合粒子を作った後、反対電荷を有する極性粒子を加え会合させるヘテロ凝集法等を用いトナーを製造することが可能である。

## 【 0 1 0 0 】

この中でも、重合性単量体、着色剤及びワックスを少なくとも含む単量体組成物を直接重合してトナー粒子を生成する方法で得られる重合トナー粒子が好ましい。

## 【 0 1 0 1 】

分散重合法においては、得られるトナーは極めてシャープな粒度分布を示すが、使用する材料の選択が狭いことや有機溶剤の利用が廃溶剤の処理や溶剤の引火性に関する観点から製造装置が複雑で煩雑化しやすい。従って、重合性単量体、着色剤及びワックスを少なくとも含む単量体組成物を水系媒体中で直接重合してトナー粒子を生成する方法が、より好ましい。しかしながら、ソープフリー重合に代表される乳化重合法は、トナーの粒度分布が比較的揃うため有効であるが、使用した乳化剤や開始剤末端がトナー粒子表面に存在した時に環境特性を悪化させやすい。

## 【 0 1 0 2 】

従って、本発明においては、比較的容易に粒度分布がシャープな微粒子トナーが得られる常圧下での、または、加圧下での懸濁重合法が特に好ましい。一旦得られた重合粒子に更に単量体を吸着せしめた後、重合開始剤を用い重合せしめる所謂シード重合法も本発明に好適に利用することができる。

#### 【0103】

本発明に用いられるトナーの好ましい形態としては、透過電子顕微鏡（TEM）を用いたトナーの断層面測定法で、ワックスが外殻樹脂層で内包化されたものである。定着性の観点から多量のワックスをトナーに含有せしめる必要性から、ワックスを外殻樹脂層で内包化せしめることがトナーの保存性や流動性の点で好ましい。内包化せしめない場合のトナーは、キャリア汚染が起きやすく、キャリアの回収性が不安定になるので好ましくない。

#### 【0104】

ワックスを内包化せしめる具体的な方法としては、水系媒体中での材料の極性を主要単量体よりワックスの方を小さく設定し、更に少量の極性の大きな樹脂又は単量体を添加せしめることでワックスを外殻樹脂で被覆した所謂コア-シェル構造を有するトナーを得ることができる。トナーの粒度分布制御や粒径の制御は、難水溶性の無機塩や保護コロイド作用をする分散剤の種類や添加量を変える方法や機械的装置条件、例えばローターの周速・パス回数・攪拌羽根形状等の攪拌条件や容器形状又は、水溶液中での固形分濃度等を制御することにより所定の本発明のトナーを得ることができる。

#### 【0105】

本発明においてトナーの断層面を測定する具体的な方法としては、常温硬化性のエポキシ樹脂中にトナーを十分分散させた後、温度40℃の雰囲気中で2日間硬化させ得られた硬化物を、四三酸化ルテニウム、必要により四三酸化オスミウムを併用し染色を施した後、ダイヤモンド歯を備えたマイクロトームを用い薄片状のサンプルを切り出し透過電子顕微鏡（TEM）を用いトナーの断層形態を測定する。本発明においては、用いるワックスと外殻を構成する樹脂との若干の結晶化度の違いを利用して材料間のコントラストを付けるため、四三酸化ルテニウム染色法を用いることが好ましい。

## 【 0 1 0 6 】

本発明のトナー製造方法に直接重合方法を用いる場合においては、以下の如き製造方法によって具体的にトナーを製造することが可能である。単量体中にワックス、着色剤、荷電制御剤、重合開始剤その他の添加剤を加え、ホモジナイザー、超音波分散機等によって均一に溶解又は分散せしめた単量体組成物を、分散安定剤を含有する水相中に通常の攪拌機またはホモミキサー、ホモジナイザーの如き攪拌機により分散せしめる。好ましくは単量体組成物の液滴が所望のトナー粒子のサイズを有するように攪拌速度・時間を調整し、造粒する。その後は分散安定剤の作用により、粒子状態が維持され、且つ粒子の沈殿が防止される程度の攪拌を行えば良い。重合温度は40℃以上、一般的には50～90℃の温度に設定して重合を行う。また、重合反応後半に昇温しても良く、更に、トナー定着時の臭いの原因等となる未反応の重合性単量体や副生成物等を除去するために反応後半、又は反応終了後に一部水系媒体を留去しても良い。反応終了後、生成したトナー粒子を洗浄・濾過により回収し、乾燥する。懸濁重合法においては、通常単量体組成物100質量部に対して水300～3000質量部を分散媒として使用するのが好ましい。

## 【 0 1 0 7 】

重合法を用い直接トナーを得る際の重合性単量体としては、スチレン、*o* ( *m* - , *p* - ) -メチルスチレン、*m* ( *p* - ) -エチルスチレンの如きスチレン系単量体；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸ステアシル、(メタ)アクリル酸ベヘニル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチルの如き(メタ)アクリル酸エステル系単量体；ブタジエン、イソプレン、シクロヘキセン、(メタ)アクリロニトリル、アクリル酸アミドの如きジエン系単量体が好ましく用いられる。

## 【 0 1 0 8 】

トナーの重合法に用いられる極性樹脂としては、メタクリル酸ジメチルアミノ

エチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如き含窒素単量体の重合体もしくは含窒素単量体とスチレン-不飽和カルボン酸エステルとの共重合体；アクリロニトリルの如きニトリル系単量体；塩化ビニルの如き含ハロゲン系単量体；アクリル酸、メタクリル酸の如き不飽和カルボン酸；不飽和二塩基酸；不飽和二塩基酸無水物；ニトロ系単量体の重合体もしくはそれとスチレン系単量体との共重合体；ポリエステル；エポキシ樹脂；が挙げられる。より好ましいものとして、スチレンと（メタ）アクリル酸の共重合体、マイレン酸共重合体、飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂が挙げられる。

## 【 0 1 0 9 】

重合開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビス- (2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス (シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリルの如きアゾ系又はジアゾ系重合開始剤；ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、ジクシルペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、2, 2'-ビス (4, 4-*t*-ブチルペルオキシシクロヘキシル) プロパン、トリス- (*t*-ブチルペルオキシ) トリアジンの如き過酸化物系開始剤；過酸化物を側鎖に有する高分子開始剤；過硫酸カリウム及び過硫酸アンモニウムの如き過硫酸塩；過酸化水素などが使用される。これらは単独で又は2種以上を併用して用いることができる。

## 【 0 1 1 0 】

重合開始剤は、重合性単量体 1 0 0 質量部に対して 0. 5 ~ 2 0 質量部の添加量が好ましい。

## 【 0 1 1 1 】

分子量をコントロールするために、公知の架橋剤や連鎖移動剤を添加しても良く、好ましい添加量としては重合性単量体 1 0 0 質量部に対して 0. 0 0 1 ~ 1 5 質量部である。

## 【 0 1 1 2 】

乳化重合、分散重合、懸濁重合、シード重合、ヘテロ凝集法を用いる重合法によって、重合法トナーを製造する際に用いられる分散媒には、適当な無機化合物又は有機化合物の安定化剤を使用することが好ましい。無機化合物の安定化剤としては、例えば、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナが挙げられる。有機化合物の安定化剤としては、ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、ポリアクリル酸及びその塩、デンプン、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキシド、ポリ（ヒドロオキシステアリン酸-*g*-メタクリル酸メチル-*e u*-メタクリル酸）共重合体やノニオン系或いはイオン系界面活性剤が挙げられる。

## 【 0 1 1 3 】

乳化重合法及びヘテロ凝集法を用いる場合には、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性イオン界面活性剤及びノニオン系界面活性剤が使用される。これらの安定剤は重合性単量体 1 0 0 質量部に対して 0. 2 ~ 3 0 質量部を使用することが好ましい。

## 【 0 1 1 4 】

これら安定化剤の中で、無機化合物を用いる場合、市販のものをそのまま用いても良いが、細かい粒子を得るために、分散媒中にて該無機化合物を生成させても良い。

## 【 0 1 1 5 】

これら安定化剤の微細な分散のために、重合性単量体 1 0 0 質量部に対して 0. 0 0 1 ~ 0. 1 質量部の界面活性剤を使用してもよい。この界面活性剤は上記分散安定化剤の安定化作用を促進するためのものである。その具体例としては、ドデシルベンゼン硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸



ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム等が挙げられる。

【0 1 1 6】

本発明において重合法トナーに用いられる着色剤としては、着色剤の持つ重合阻害性や水相移行性に注意を払う必要があり、前記着色剤を好ましくは表面改質、たとえば重合阻害のない疎水化処理を施したほうが良い。特に染料系やカーボンブラックは、重合阻害性を有しているものが多いので使用の際に注意を要する。染料系を表面処理する好ましい方法としては、これら染料の存在下に重合性単量体をあらかじめ重合せしめる方法が挙げられ、得られた着色重合体を単量体系に添加する。また、カーボンブラックについては、上記染料と同様の処理のほか、ポリオルガノシロキサンの如きカーボンブラックの表面官能基と反応する物質で処理を行っても良い。

【0 1 1 7】

本発明に用いられるワックスの融点は、前述したように40～150℃であることが好ましく、より好ましくは50～120℃が特に好ましいが、さらにトナーのワックスの融点は結着樹脂のガラス転移温度よりも高く、その温度差は、好ましくは100℃以下、より好ましくは7.5℃以下、さらに好ましくは50℃以下であることが良い。

【0 1 1 8】

この温度差が100℃を超える場合には、低温定着性が低下してしまう傾向がある。さらにこの温度差が近すぎる場合には、トナーの保存性と耐高温オフセット性との両立できる温度領域が狭くなることから、好ましくは2℃以上であることが良い。このことから結着樹脂のガラス転移温度は、好ましくは40～90℃、より好ましくは50～85℃であることが良い。

【0 1 1 9】

結着樹脂のガラス転移温度が40℃未満の場合には、トナーの保存性が低下し、かつ流動性が悪化し、良好な画像が得られない傾向がある。結着樹脂のガラス転移温度が90℃を超える場合には、低温定着性が劣るのに加え、フルカラートランスペアレンシーの透過性が悪化してしまう。とりわけ、ハーフトーン部がくすみ、彩度のない投影画像になりやすい。

## 【0120】

結着樹脂のガラス転移温度 ( $T_g$ ) は、ASTM D3418-8 に準ずる測定によって行う。例えばパーキンエルマー社製 DSC-7 を用いて行う。装置検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。サンプルはアルミニウム製パンを用い対照用に空パンをセットし、昇温速度  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で温度  $20\sim 200^{\circ}\text{C}$  の範囲で測定を行う。

## 【0121】

次に、トナー粒子に外添される外添剤について説明する。

## 【0122】

本発明に使用されるトナーにはシリカ、アルミナ、酸化チタンの如き無機微粒子；ポリテトラフロロエチレン、ポリビニリデンフロライド、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、シリコーンの如き有機微粒子の微粉末が外添されていることが好適である。トナー粒子に上述した微粉末を外添することによって、トナーとキャリア、あるいはトナー粒子相互の間に微粉末が存在することになり、現像剤の流動性が向上され、さらに現像剤の寿命も向上する。上述した微粉末の平均粒径は  $0.2\mu\text{m}$  以下であることが好ましい。個数平均粒径が  $0.2\mu\text{m}$  を超えると流動性向上の効果が少なくなり、現像時、転写時の不良等により画質を低下させてしまう場合がある。これら微粉末の個数平均粒径の測定は後述する。

## 【0123】

これらの微粉末の表面積としては、BET法による窒素吸着によった比表面積が  $30\text{m}^2/\text{g}$  以上、特に  $5\sim 400\text{m}^2/\text{g}$  の範囲のものが良好である。微粉末の添加量は、トナー粒子  $100$  質量部に対して  $0.1\sim 20$  質量部で使用するものが好適である。

## 【0124】

本発明において特に好ましく用いられる負帯電性トナーにおいては、少なくとも1種類は疎水化処理されたシリカを用いることが、帯電性の点から好ましい。つまり、シリカあるいは酸化チタンの方がアルミナ等の流動化剤より負帯電性が高いため、トナー粒子との密着性が高く、遊離した外添剤が少なくなる。そのため、静電潜像担持体上のフィルミングと、一部遊離した外添剤がキャリアへ移行

してしまう傾向にある。その場合でも、本発明の重合法キャリアは、その表面の凹凸等が均一な表面形状故に流動化剤の付着を抑制することができる。

## 【 0 1 2 5 】

また、該無機微粒子は高温下での帯電性を維持するために、疎水化处理されることが好ましい。その疎水化处理の例を下記に示す。

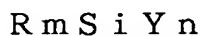
## 【 0 1 2 6 】

疎水化处理剤の一つとして、シランカップリング剤が挙げられ、その量は、無機微粒子 1 0 0 質量部に対して、1 ~ 4 0 質量部、好ましくは 2 ~ 3 5 質量部を用いるのが良い。1 ~ 4 0 質量部であると耐湿性が向上し凝集体が発生しにくい。

## 【 0 1 2 7 】

本発明に用いられるシランカップリング剤としては、下記一般式 ( 5 ) で示されるものが挙げられる。

## 【 0 1 2 8 】



式 ( 5 )

[ 式中、R はアルコキシ基又は塩素原子を示し、m は 1 ~ 3 の整数であり、Y は、炭化水素基 ( 例えば、アルキル基、ビニル基、グリシドキシ基、メタクリル基が挙げられる ) を示し、n は 3 ~ 1 の整数である。 ]

## 【 0 1 2 9 】

具体的には例えば、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、ヘキサメチルジシラザン、アリルフェニルジクロロシラン、ベンジルジメチルクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ジビニルクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン等を挙げる事ができる。

## 【 0 1 3 0 】

上記無機微粒子のシランカップリング剤処理は、無機微粒子を攪拌によりクラウド状としたものに気化したシランカップリング剤を反応させる乾式処理、又は、無機微粒子を溶媒中に分散させシランカップリング剤を滴下反応させる湿式法の如き一般に知られた方法で処理することができる。上述の疎水化处理は適宜併

用可能である。

【 0 1 3 1 】

また、別の疎水化処理剤の一つとしてシリコンオイルが挙げられる。

【 0 1 3 2 】

好ましいシリコンオイルとしては、25℃における粘度が5～2000 mm<sup>2</sup>/s のものが好ましく用いられる。分子量が低すぎて低粘度のシリコンオイルは加熱処理により、揮発分が発生することがあり好ましくなく、一方、分子量が高すぎて高粘度のシリコンオイルは表面処理操作がしにくくなる。シリコンオイルとしては、メチルシリコンオイル、ジメチルシリコンオイル、フェニルメチルシリコンオイル、クロルフェニルメチルシリコンオイル、アルキル変性シリコンオイル、脂肪酸変性シリコンオイル、ポリオキシアルキル変性シリコンオイルが好ましい。

【 0 1 3 3 】

上述のシリコンオイルは、トナーの帯電性を高めるため、トナー粒子と同極性の負帯電性のものを用いることが好ましい。

【 0 1 3 4 】

無機微粒子をシリコンオイル処理する方法としては、公知の技術が用いられる。例えば無機微粒子とシリコンオイルとをヘンシェルミキサーの如き混合機を用いて直接混合しても良いし、無機微粒子へシリコンオイルを噴霧する方法によっても良い。あるいは適当な溶剤にシリコンオイルを溶解あるいは分散せしめた後、無機微粒子と混合し、その後、溶剤を除去して作製しても良い。

【 0 1 3 5 】

シリコンオイルは、処理を施す無機微粒子100質量部に対して、1.5～60質量部、好ましくは3.5～40質量部用いるのが良い。1.5～60質量部であると、シリコンオイルによる表面処理が均一に行え、好適にフィルミング及び中抜けを防止でき、高湿下での吸湿によるトナーの帯電性の低下を防止し、耐久における画像濃度の低下を防止し得る。

【 0 1 3 6 】

各種トナー特性付与を目的とした添加剤は、トナー中に、あるいはトナーに添

加した時の耐久性の点から、平均粒径が0.005～0.2  $\mu\text{m}$ であることが好ましい。この添加剤の平均粒径とは、電子顕微鏡におけるトナー粒子の表面観察により求めたその個数平均粒径を意味する。これら特性付与を目的とした添加剤としては、例えば以下のようなものが用いられる。

## 【0137】

上述した無機微粒子、有機微粒子以外に他の流動性付与剤として、例えばカーボンプラック及びフッ化カーボンが挙げられる。これらはそれぞれ、疎水化処理を行ったものが、より好ましい。

## 【0138】

研磨剤としては、例えば、チタン酸ストロンチウム、酸化セリウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム及び酸化クロムなどの如き金属酸化物；窒化ケイ素の如き窒化物；炭化ケイ素などの炭化物；及び硫酸カルシウム、硫酸バリウム及び炭酸カルシウムの如き金属塩が挙げられる。

## 【0139】

滑剤としては、例えばフッ化ビニリデン及びポリテトラフルオロエチレンの如きフッ素系樹脂粉末；及びステアリン酸亜鉛及びステアリン酸カルシウムの如き脂肪酸金属塩が挙げられる。

## 【0140】

荷電制御性粒子あるいは導電性付与粒子としては、例えば酸化錫、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ケイ素及び酸化アルミニウムの如き金属酸化物；及びカーボンプラックが挙げられる。

## 【0141】

これら添加剤は、トナー粒子100質量部に対し、好ましくは0.1～10質量部、より好ましくは0.1～5質量部が用いられる。これら添加剤は、単独で用いても、また複数併用しても良い。

## 【0142】

本発明に用いる現像剤は、上述した磁性キャリアとトナーとを混合してスタート現像剤として用いる。

## 【0143】

トナーと磁性キャリアとを混合してスタート用現像剤を調製する場合、その混合比率は現像剤中のトナー濃度として、2～15質量%、好ましくは4～13質量%にすると良好な結果が得られる。トナー濃度が2質量%未満の場合には、画像濃度が低くなりやすく、15質量%を超える場合にはカブリや機内飛散を生じやすく、現像剤の耐用寿命も低下しやすいことから好ましくない。

## 【0144】

次に、本発明の上記補給用現像剤を用いる現像装置を備えた画像形成装置について説明する。図1は、ロータリー回転方式の現像装置を搭載した電子写真方式のフルカラー画像形成装置の概略構成図である。

## 【0145】

まず、静電潜像担持体1は、帯電装置15によりその表面を負極性に一様に帯電される。次に、露光装置14により、一色目、例えばイエロー画像に対応する像露光がなされ、静電潜像担持体1の表面にはイエロー画像に対応する静電潜像が形成される。

## 【0146】

現像装置13は、回転移動式の構成であり、前記イエロー画像に対応する静電潜像の先端が現像位置に到達する以前に、イエロー現像器が静電潜像担持体1に対向し、その後磁気ブラシが静電潜像を摺擦して、前記静電潜像担持体上にイエロートナー像を形成する。

## 【0147】

上記の現像に用いられる現像装置には、例えば、現像器の内部は、現像スリーブ、供給ロール、マグネットロール、規制部材、スクレーパ等が設けられている。図2は、図1の現像器2、3、4および5の概略構成図である。図2によって現像機内の現像剤が現像されるまでの搬送されていく流れを説明する。

## 【0148】

現像スリーブ6は、固定したマグネットを内包し、静電潜像担持体1の周面との間に所定の現像間隔を保ち、駆動回転される。なお、現像スリーブ6と静電潜像担持体1とは接触している場合もある。規制部材7は剛性かつ磁性を有し、現像スリーブ6に対し現像剤が介在しない状態で所定の荷重をもって圧接されるも

のや、現像スリーブ6との間に所定の間隔を保って配されるもの等、種々のものがある。一对の10、11は、スクリュウ構造を持ち、互いに逆方向に現像剤を搬送循環させて、トナーとキャリアを十分攪拌混合した上、現像剤として現像スリーブ6に送る作用をするものである。マグネットロール8は、例えば、N極およびS極を交互に等間隔に配置した等磁力の4極の磁石から構成されるもの、或いは、スクレーパに接する部分において反発磁界を形成し、現像剤の剥離を容易にするために、1極欠落させて5極とし、前記現像スリーブ6内で固定した状態で内包させたものであってもよい。

## 【0149】

上記二本の現像剤攪拌搬送部材10、11は、互いに相反する方向に回転する攪拌部材を兼ねる部材であって、攪拌スクリュウの推力によってトナー収容装置9より補給される補給用トナーを搬送すると共に、トナーと磁性キャリアとの混合作用によって、摩擦帯電がなされた均質な二成分の現像剤とされ、現像スリーブ6の周面上にその現像剤を層状に付着する。現像スリーブ6の表面の現像剤は、マグネットロール8の磁極に対向して設けた非磁性材料と磁性材からなる二重構造の規制部材7により、均一な層を形成する。均一に形成された現像剤層は、現像領域において、静電潜像担持体1の周面上の潜像を現像し、トナー像を形成する。

## 【0150】

図1において、用紙または透明シート等の転写材12は、給紙トレイ26または27から、送り出しロール28または29により搬送され、一度レジストレーションロール25で先端を塞ぎ止められた後、所定のタイミングで転写ドラム24へと送り出される。送り出された転写材12は、吸着装置32と対向ロール30により転写ドラム24へ静電的に保持され、転写ドラム24と静電潜像担持体1が対向する転写領域へ搬送される。そこで前記転写材は、静電潜像担持体1上のイエロートナー像と密着し、転写装置31の作用でイエロートナー像が転写材12上に転写され、前記転写ドラム24は、転写材12を保持したまま次の工程に備える。

## 【0151】

イエロートナーの転写を終えた静電潜像担持体 1 は、その後、必要に応じてクリーニング前処理が施された後、除電コロトロンで除電され、クリーニング装置 1 8 により表面に残ったイエロートナーが掻き取られ、さらに除電装置 1 6 で表面に残った電荷が除電される。

#### 【 0 1 5 2 】

次に、二色目、例えば、マゼンタの画像形成工程のために、前記静電潜像担持体 1 は、帯電器 1 5 によりその表面を負極性に一様に帯電され、レーザー露光器 1 4 により、マゼンタ画像に対応する像露光がなされ、静電潜像担持体 1 の表面にはマゼンタ画像に対応する静電潜像が形成される。また、現像装置 1 3 は、イエロートナー層の形成を終了した後で、マゼンタの現像器が前記静電潜像担持体 1 に対向するように切り換えられており、前記マゼンタ画像に対応する静電潜像は、マゼンタ用の磁気ブラシで現像される。そして、前記転写ドラム上に保持されていた転写材が、再び転写領域へと搬送され、転写装置 3 1 の作用で、今度はイエロートナーの上にマゼンタトナーが多重転写される。

#### 【 0 1 5 3 】

マゼンタトナーの転写を終えた静電潜像担持体 1 は、その後、イエロー画像形成工程と同様にして、表面の残留トナーのクリーニングと残留電荷の除電が行われ、一方で、マゼンタトナーの転写を終えた転写材は、転写ドラム 2 4 に保持されたまま、次の工程に備える。

#### 【 0 1 5 4 】

その後、マゼンタ画像形成工程と同様にして、三色目、例えばシアンの画像形成工程が行われ、最後に四色目、例えばブラックの画像形成工程が行われる。最後のブラックの画像形成工程では、転写材の搬送が前記三色目までの工程と異なる。すなわち、四色目の転写を終えた転写材は、剥離除電器 1 9 および搬送ガイド部材 2 0 の先端の図示していない剥離フィンガーにより、転写ドラム 2 4 から分離され、定着器 2 1 で多重トナー像が転写材に転写された後、画像形成装置の外に搬出される。

#### 【 0 1 5 5 】

また、転写材の分離を終えた転写ドラム 2 4 は、その表面を除電装置 2 2、3



3で除電した後、クリーニング装置23で表面クリーニングが行われ、次の転写材12の供給を待つことになる。

## 【0156】

上記のような複写動作が繰り返されると、図2の現像器内の現像槽17内に収納されている現像剤中のトナーは徐々に消費され、キャリアに対するトナーの比率、すなわちトナー濃度が低下していく。このトナー濃度の変化は、現像槽17に設けられた図示しないトナー濃度センサによりトナー濃度が現像に必要な適性範囲内に常に入るようにフィードバック制御される。上記制御によりトナー補給部（トナー収容装置9）の補給口から、現像器内の現像槽17に供給される。

## 【0157】

一方、現像槽17内の現像剤中のキャリアは、現像により消費されることはなく、現像槽17内でのトナーと一緒に攪拌されたり、マグネトロールの磁力、および静電潜像担持体1との接触等の影響により、徐々に表面等が汚染されて、劣化していく。このようにキャリアが劣化していくと、トナーに所定の帯電量を付与し得なくなり、画質の低下を生じることになる。そこで、上記の現像器内の消費されない劣化したキャリアを新しいキャリアと置換する必要がある。図1においては、新しいキャリアを現像装置内に補給する手段として、現像により消費されたトナーを補給するためのトナーカートリッジ（トナー収容装置9）の中に補給用のトナーと上記所定の量のキャリアを混合した現像剤を入れ、トナー収容装置9の補給口から、各々の現像器2、3、4、5に補給する。過剰になった現像剤は、下記のように現像器側現像剤排出口より排出される。

## 【0158】

そこで、図1に示した回転移動する現像装置13内の回転移動を利用した現像剤の入れ替えについて図3及び4によって説明する。回転移動方式を採用した現像装置13によりフルカラー画像形成装置において、現像器2、3、4、5は、現像装置13の内部で回転移動し、現像時、静電潜像担持体1に対向する位置に回転移動して現像を行い、非現像時は静電潜像担持体1に対向していない位置に回転移動する。

## 【0159】

現像器 2 が静電潜像担持体 1 に対向し、現像動作を行っている位置で、現像器 2 に設けられた現像器側現像剤排出口 3 4 から溢出した現像剤は、回転動作により連通管 3 6 内を移動し、回転式現像器切替装置の回転中心軸に設けられた現像剤回収口 3 5 から排出される。

## 【 0 1 6 0 】

本発明の磁性キャリアを使用する現像方法としては、具体的には、現像剤担持体に交流電圧を印加して、現像領域に交番電界を形成しつつ、磁気ブラシが感光ドラム 1 に接触している状態で現像を行うことが好ましい。現像剤担持体（現像スリーブ）6 と感光ドラム 1 の距離（S-D 間距離）は、 $100 \sim 1000 \mu\text{m}$  であることがキャリア付着防止及びドット再現性の向上において良好である。 $100 \mu\text{m}$  より狭いと現像剤の供給が不十分になりやすく、画像濃度が低くなり、 $1000 \mu\text{m}$  を超えると磁極  $S_1$  からの磁力線が広がり磁気ブラシの密度が低くなり、ドット再現性に劣ったり、磁性コートキャリアを拘束する力が弱まりキャリア付着が生じやすくなる。

## 【 0 1 6 1 】

交番電界のピーク間の電圧は  $300 \sim 3000 \text{V}$  が好ましく、周波数は  $500 \sim 10000 \text{Hz}$ 、好ましくは  $1000 \sim 7000 \text{Hz}$  であり、それぞれプロセスにより適宜選択して用いることができる。この場合、交番電界を形成するための交流バイアスの波形としては三角波、矩形波、正弦波、あるいは Duty 比を変えた波形が挙げられる。ときにトナー像の形成速度の変化に対応するためには、非連続の交流バイアス電圧を有する現像バイアス電圧（断続的な交番重畳電圧）を現像剤担持体に印加して現像を行うことが好ましい。印加電圧が  $300 \text{V}$  より低いと十分な画像濃度が得られにくく、また非画像部のカブリトナーを良好に回収することができない場合がある。また、 $3000 \text{V}$  を超える場合には磁気ブラシを介して、潜像を乱してしまい、画質低下を招く場合がある。

## 【 0 1 6 2 】

良好に帯電したトナーを有する二成分系現像剤を使用することで、カブリ取り電圧（V b a c k）を低くすることができ、感光体の一次帯電を低めることができるために感光体寿命を長寿命化できる。V b a c k は、現像システムにもよる

が200V以下、より好ましくは150V以下が良い。コントラスト電位としては、十分画像濃度が出るように100～400Vが好ましく用いられる。

## 【0163】

また、周波数が500Hzより低いと、プロセススピードにも関係するが、静電潜像担持体に接触したトナーが現像スリーブに戻される際に、十分な振動が与えられずカブリが生じやすくなる。10000Hzを超えると、電界に対してトナーが追従できず画質低下を招きやすい。

## 【0164】

本発明の現像方法で重要なことは、十分な画像濃度を出し、ドット再現性に優れ、かつ磁性キャリア付着のない現像を行うために、現像スリーブ11上の磁気ブラシの感光ドラム1との接触幅（現像当接部）を好ましくは3～8mmにすることである。現像当接部が3mmより狭いと十分な画像濃度とドット再現性を良好に満足することが困難であり、8mmより広いと現像剤のパッキングが起き機械の動作を止めてしまったり、また磁性キャリア付着を十分に抑えることが困難になる。現像当接部の調整方法としては、規制ブレード7と現像スリーブ6との距離を調整したり、現像スリーブ6と感光ドラム1との距離（S-D間距離）を調整することで当接幅を適宜調整する方法がある。

## 【0165】

感光体の構成としては、通常、画像形成装置に用いられる感光体と同じで良く、例えば、アルミニウム、SUS等の導電性基体の上に、順に導電層、下引き層、電荷発生層、電荷輸送層、必要に応じて電荷注入層を設ける構成の感光体が挙げられる。

## 【0166】

導電層、下引き層、電荷発生層、電荷輸送層は、通常、感光体に用いられるもので良い。

## 【0167】

感光体の最表面層として、例えば電荷注入層あるいは保護層を用いてもよい。

## 【0168】

さらに初期の高画質化と併せて、本発明の補給用キャリアを用いることで現像

装置内での現像剤にかかるシェアが小さく、多数枚の複写においてもキャリアへのトナーあるいは外添剤等のスメントが抑制され、少量の補給キャリアでも画質低下の少ない本発明の効果が十分に発揮できる。

## 【 0 1 6 9 】

図面を参照しながらさらに本発明の画像形成方法について説明する。

## 【 0 1 7 0 】

図 5 において、マグネットローラ 1 1 2 の有する磁力によって搬送スリーブ 1 2 2 の表面に磁性粒子 1 2 3 よりなる帯電用磁気ブラシを形成し、この磁気ブラシを電子写真感光体（以下、「感光体」という）1 0 1 の表面に接触させ、感光体 1 0 1 を帯電する。搬送スリーブ 1 1 1 には、図示されないバイアス印加手段により帯電バイアスが印加されている。帯電された感光体 1 0 1 に、図示されない露光装置によりレーザ光 1 2 4 を照射することにより、デジタルな静電潜像を形成する。感光体 1 0 1 上に形成された静電潜像は、マグネットローラ 1 1 2 を内包し、図示されないバイアス印加装置によって現像バイアスを印加されている現像スリーブ 1 1 1 に担持された現像剤 1 1 9 中のトナー 1 1 9 a によって、現像される。

## 【 0 1 7 1 】

現像装置 1 0 4 は、隔壁 1 1 7 により現像剤室  $R_1$ 、攪拌室  $R_2$  に区画され、それぞれ現像剤搬送スクリュー 1 1 3、1 1 4 が設置されている。攪拌室  $R_2$  の上方には、補給用トナー 1 1 8 を収容したトナー貯蔵室  $R_3$  が設置され、貯蔵室  $R_3$  の下部にはトナー補給口 1 2 0 が設けられている。

## 【 0 1 7 2 】

現像剤搬送スクリュー 1 1 3 は回転することによって、現像剤室  $R_1$  内の現像剤を攪拌しながら現像スリーブ 1 1 1 の長手方向に沿って一方向に搬送する。隔壁 1 1 7 には図の手前側と奥側に図示しない開口が設けられており、スクリュー 1 1 3 によって現像剤室  $R_1$  の一方に搬送された現像剤は、その一方側の隔壁 1 1 7 の開口を通して攪拌室  $R_2$  に送り込まれ、現像剤搬送スクリュー 1 1 4 に受け渡される。スクリュー 1 1 4 の回転方向はスクリュー 1 1 3 と逆で、攪拌室  $R_2$  内の現像剤、現像剤室  $R_1$  から受け渡された現像剤及びトナー貯蔵室  $R_3$  から

補給されたトナーを攪拌、混合しながら、スクリー 1 1 3 とは逆方向に攪拌室  $R_2$  内を搬送し、隔壁 1 1 7 の他方の開口を通して現像剤室  $R_1$  に送り込む。

## 【 0 1 7 3 】

感光体 1 上に形成された静電潜像を現像するには、現像剤室  $R_1$  内の現像剤 1 1 9 がマグネットローラ 1 1 2 の磁力により汲み上げられ、現像スリーブ 1 1 1 の表面に担持される。現像スリーブ 1 1 1 上に担持された現像剤は、現像スリーブ 1 1 1 の回転にともない規制ブレード 1 1 5 に搬送され、そこで適正な層厚の現像剤薄層に規制された後、現像スリーブ 1 1 1 と感光体 1 0 1 とが対向した現像領域に至る。マグネットローラ 1 1 2 の現像領域に対応した部位には、磁極（現像極） $N_1$  が位置されており、現像極  $N_1$  が現像領域に現像磁界を形成し、この現像磁界により現像剤が穂立ちして、現像領域に現像剤の磁気ブラシが生成される。そして磁気ブラシが感光体 1 0 1 に接触し、反転現像法により、磁気ブラシに付着しているトナーおよび現像スリーブ 1 1 1 の表面に付着しているトナーが、感光体 1 0 1 上の静電潜像の領域に転移して付着し、静電潜像が現像されトナー像が形成される。

## 【 0 1 7 4 】

現像領域を通過した現像剤は、現像スリーブ 1 1 1 の回転にともない現像装置 1 0 4 内に戻され、スクリー 1 1 3 により現像スリーブ 1 1 1 から剥ぎ取られ、現像剤室  $R_1$  および攪拌室  $R_2$  内に落下して回収される。

## 【 0 1 7 5 】

上記の現像により現像装置 1 0 4 内の現像剤 1 1 9 の T/C 比（トナーとキャリアの混合比、すなわち現像剤中のトナー濃度）が減ったら、補給現像剤貯蔵室  $R_3$  から補給現像剤 1 1 8 を現像で消費された量に見あった量で攪拌室  $R_2$  に補給し、必要以上に増量したキャリアは、トナーと混合された劣化現像剤として、1 2 9 の排出スクリーから外部へ除去され、現像装置 1 0 4 内の現像剤 1 1 9 の T/C およびキャリア量が所定量に保たれる。その容器 1 0 4 内の現像剤 1 1 9 の T/C 比の検知には、コイルのインダクタンスを利用して現像剤の透磁率の変化を測定するトナー濃度検知センサー 1 2 8 を使用する。該トナー濃度検知センサーは、図示されないコイルを内部に有している。

## 【 0 1 7 6 】

現像スリーブ 1 1 1 の下方に配置され、現像スリーブ 1 1 1 上の現像剤 1 1 9 の層厚を規制する規制ブレード 1 1 5 は、アルミニウム又は S U S 3 1 6 の如き非磁性材料で作製される非磁性ブレード 1 1 5 である。その端部と現像スリーブ 1 1 1 面との距離は  $150 \sim 800 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $250 \sim 700 \mu\text{m}$  である。この距離が  $150 \mu\text{m}$  より小さいと、磁性キャリアが凝集してこの間に詰まり現像剤層にムラを生じやすいと共に、良好な現像を行うのに必要な現像剤を塗布しにくく、濃度の薄いムラの多い現像画像が形成されやすい。現像剤中に混在している不用粒子による不均一塗布（いわゆるブレードづまり）を防止するためにはこの距離は  $150 \mu\text{m}$  以上が好ましい。 $800 \mu\text{m}$  より大きいと現像スリーブ 1 1 1 上へ塗布される現像剤量が増加し所定の現像剤層厚の規制が行いにくく、感光体 1 0 1 への磁性キャリア粒子の付着が多くなると共に現像剤の循環、規制ブレード 1 1 5 による現像規制が弱まりトナーのトリボが低下しカブリやすくなる。

## 【 0 1 7 7 】

この磁性キャリア粒子層は、現像スリーブ 1 1 1 が矢印方向に回転駆動されても磁気力・重力に基づく拘束力と現像スリーブ 1 1 1 の移動方向への搬送力との釣り合いによってスリーブ表面から離れるに従って動きが遅くなる。重力の影響により落下するものである。

## 【 0 1 7 8 】

また、現像されたトナー像は、搬送されてくる転写材（記録材） 1 2 5 上へ、バイアス印加手段 1 2 6 により転写バイアス印加されている転写手段である転写ブレード 1 2 7 により転写され、転写材上に転写されたトナー像は、図示されていない定着装置により転写材に定着される。転写工程において、転写材に転写されずに感光体 1 0 1 上に残った転写残トナーは、帯電工程において、帯電を調整され、現像時に回収される。

## 【 0 1 7 9 】

図 6 は、本発明の画像形成方法をフルカラー画像形成装置に適用した概略図を示す。また、図 6 におけるフルカラー画像形成装置においても、感光体上に残存

した転写残トナーを回収し貯蔵するための独立したクリーニング手段を有さず、現像手段がトナー像を転写材上に転写した後に像担持体に残留したトナーを回収する現像同時クリーニング方法を行っているものである。

## 【 0 1 8 0 】

補給現像剤に含有されるキャリアによって増量したキャリアは、容量UP分がオーバーフローして現像剤回収オーガに取り込まれ、補給用現像剤容器あるいは別の回収容器へ搬送される。

## 【 0 1 8 1 】

フルカラー画像形成装置本体には、第1画像形成ユニットPa、第2画像形成ユニットPb、第3画像形成ユニットPc及び第4画像形成ユニットPdが併設され、各々異なった色の画像が潜像形成、現像、転写のプロセスを経て転写材上に形成される。

## 【 0 1 8 2 】

画像形成装置に併設される各画像形成ユニットの構成について第1の画像形成ユニットPaを例に挙げて説明する。

## 【 0 1 8 3 】

第1の画像形成ユニットPaは、静電潜像担持体としての直径30mmの感光体61aを具備し、この感光体61aは矢印a方向へ回転移動される。帯電手段としての一次帯電器62aは、直径16mmのスリーブの表面に形成された帯電用磁気ブラシが感光体61aの表面に接触するように配置されている。レーザー光67aは、一次帯電器62aにより表面が均一に帯電されている感光体61aに静電潜像を形成するために、図示されていない露光装置により照射される。感光体61a上に担持されている静電潜像を現像してカラートナー像を形成するための現像手段としての現像装置63aは、カラートナーを保持している。転写手段としての転写ブレード64aは、感光体61aの表面に形成されたカラートナー像をベルト状の転写材担持体68によって搬送されて来る転写材（記録材）の面に転写する。この転写ブレード64aは、転写材担持体68の裏面に当接して転写バイアスを印加し得るものである。

## 【 0 1 8 4 】

第1の画像形成ユニットP aは、一次帯電器6 2 aによって感光体6 1 aを均一に一次帯電した後、露光装置6 7 aにより感光体に静電潜像を形成し、現像装置6 3 aで静電潜像をカラートナーを用いて現像し、この現像されたトナー像を第1の転写部（感光体と転写材の当接位置）で転写材を担持搬送するベルト状の転写材担持体6 8の裏面側に当接する転写ブレード6 4 aから転写バイアスを印加することによって転写材の表面に転写する。

## 【0 1 8 5】

現像によりトナーが消費され、T/C比が低下すると、その低下をコイルのインダクタンスを利用して現像剤の透磁率の変化を測定するトナー濃度検知センサー8 5で検知し、消費されたトナー量に応じて補給用トナー容器6 5 aからトナーを補給する。なお、トナー濃度検知センサー8 5は図示されないコイルを内部に有している。

## 【0 1 8 6】

本画像形成装置は、第1の画像形成ユニットP aと同様の構成で、現像装置に保有されるカラートナーの色の異なる第2の画像形成ユニットP b、第3の画像形成ユニットP c、第4の画像形成ユニットP dの4つの画像形成ユニットを併設するものである。例えば、第1の画像形成ユニットP aにイエロートナー、第2の画像形成ユニットP bにマゼンタトナー、第3の画像形成ユニットP cにシヤントナー、及び第4の画像形成ユニットP dにブラックトナーをそれぞれ用い、各画像形成ユニットの転写部で各カラートナーの転写材上への転写が順次行なわれる。この工程で、レジストレーションを合わせつつ、同一転写材上に一回の転写材の移動で各カラートナーは重ね合わせられ、終了すると分離帯電器6 9によって転写材担持体6 8上から転写材が分離され、搬送ベルトの如き搬送手段によって定着装置7 0に送られ、ただ一回の定着によって最終のフルカラー画像が得られる。

## 【0 1 8 7】

定着装置7 0は、一対の直径4 0 mmの定着ローラ7 1と直径3 0 mmの加圧ローラ7 2を有し、定着ローラ7 1は、内部に加熱手段7 5及び7 6を有している。



## 【0188】

転写材上に転写された未定着のカラートナー像は、この定着装置70の定着ローラ71と加圧ローラ72との圧接部を通過することにより、熱及び圧力の作用により転写材上に定着される。

## 【0189】

図6において、転写材担持体68は、無端のベルト状部材であり、このベルト状部材は、80の駆動ローラによって矢印e方向に移動するものである。他に、転写ベルトクリーニング装置79、ベルト従動ローラ81であり、ベルト除電器82を有し、一対のレジストローラ83は転写材ホルダー内の転写材を転写材担持体68に搬送するためのものである。

## 【0190】

転写手段としては、転写材担持体の裏面側に当接する転写ブレードに代えて、ローラ状の転写ローラの如き転写材担持体の裏面側に当接して転写バイアスを直接印加可能な接触転写手段を用いることが可能である。

## 【0191】

さらに、上記の接触転写手段に代えて一般的に用いられている転写材担持体の裏面側に非接触で配置されているコロナ帯電器から転写バイアスを印加して転写を行う非接触の転写手段を用いることも可能である。

## 【0192】

しかしながら、転写バイアス印加時のオゾンの発生量を制御できる点で接触転写手段を用いることが、より好ましい。

## 【0193】

## 【実施例】

以下、本発明を実施例を用いて具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

## 【0194】

<1>トナーの製造：

<トナー1の製造>

イオン交換水710質量部に、0.1M- $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 水溶液450質量部を投

入し、60℃に加温した後、TK式ホモミキサー（特殊機化工業製）を用いて、13000rpmにて攪拌した。これに1.0M-CaCl<sub>2</sub>水溶液68質量部を徐々に添加し、リン酸カルシウム化合物を含むpH6.2の水系媒体を得た。

## 【0195】

一方、

- |                         |        |
|-------------------------|--------|
| ・ スチレン                  | 166質量部 |
| ・ n-ブチルアクリレート           | 34質量部  |
| ・ 銅フタロシアニン顔料            | 10質量部  |
| ・ ジ-tert-ブチルサリチル酸アルミ化合物 | 1.5質量部 |
| ・ 非晶質ポリエステル             | 10質量部  |
| ・ モノエステルワックス            | 20質量部  |

(Mw:500、Mn:400、Mw/Mn:1.25)

上記材料を室温にて、メディア分散機にて顔料を十分に微分散させ、メディアを分離した後60℃に加温し、上記TK式ホモミキサー（特殊機化工業製）に投入して、13000rpmにて均一に溶解・分散した。これに、重合開始剤2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)10gを溶解し、重合性単量体組成物を調製した。

## 【0196】

前記水系媒体中に重合性単量体組成物を投入し、60℃、N<sub>2</sub>雰囲気下において、クレアミキサー（エムテクニク社製）にて11000rpmで6分間攪拌し、重合性単量体組成物を造粒した。その後、水系媒体をパドル攪拌翼で攪拌しつつ、80℃に昇温し、pHを6.2に維持しながら5時間の重合反応を行った。

## 【0197】

重合反応終了後、冷却し、pH2となるように塩酸を加えリン酸カルシウム化合物を溶解させた後、ろ過、水洗、乾燥、分級をして、重合粒子（トナー粒子）を得た。

## 【0198】

得られた重合粒子（トナー粒子）100質量部に対して、下記の外添剤2種を

外添し、外添後に 300 メッシュ（目開き  $53\ \mu\text{m}$ ）の篩で粗粒を除去し、負帯電性のシアントナー 1 を得た。シアントナー 1 の重量平均粒径は  $7.5\ \mu\text{m}$  であり、平均円形度 0.978 であり、 $2\ \mu\text{m}$  以下のトナー粒子が 8.3 個数%であった。

## 【0199】

- ・第 1 の外添剤（疎水性シリカ微粉体 0.6 質量部）

シリカ微粉体 100 質量部に対して気相中でヘキサメチルジシラザン 10 質量部で疎水化処理したものであり、BET 比表面積が  $40\ \text{m}^2/\text{g}$  であり、個数平均粒径  $30\ \text{nm}$  である。

## 【0200】

- ・第 2 の外添剤（疎水性酸化チタン微粉体 0.7 質量部）

酸化チタン微粉体 100 質量部に対して水媒体中で *n*-オクチルトリメトキシシラン 10 質量部で疎水化処理したものであり、BET 比表面積が  $95\ \text{m}^2/\text{g}$  であり、個数平均粒径  $35\ \text{nm}$  である。

## 【0201】

## &lt;トナー 2 の製造&gt;

トナー 1 の製造例において、リン酸カルシウム化合物に加えて乳化剤を併用する以外は同様にして、負帯電性のシアントナー 2 を得た。シアントナー 2 の重量平均粒径は  $2.8\ \mu\text{m}$  であり、平均円形度 0.982 であり、 $2\ \mu\text{m}$  以下のトナー粒子が 38.6 個数%であった。

## 【0202】

## &lt;トナー 3 の製造&gt;

トナー 1 の製造例において、リン酸カルシウム化合物を 2/3 量にする以外は同様にして、負帯電性のシアントナー 3 を得た。シアントナー 3 の重量平均粒径は  $10.5\ \mu\text{m}$  であり、平均円形度 0.968 であり、 $2\ \mu\text{m}$  以下のトナー粒子が 7.5 個数%であった。

## 【0203】

## &lt;トナー 4 の製造&gt;

トナー 1 の製造例において、モノエステルワックスを使用しない以外は同様に

して、負帯電性のシアントナー 4 を得た。シアントナー 4 の重量平均粒径は 7. 1  $\mu\text{m}$  であり、平均円形度 0. 9 7 5 であり、2  $\mu\text{m}$  以下のトナー粒子が 7. 9 個数%であった。

## 【 0 2 0 4 】

## &lt; トナー 5 の製造 &gt;

トナー 1 の製造例において、モノエステルワックスを 8 5 質量部使用する以外は同様に、負帯電性のシアントナー 5 を得た。シアントナー 5 の重量平均粒径は 8. 1  $\mu\text{m}$  であり、平均円形度 0. 9 6 2 であり、2  $\mu\text{m}$  以下のトナー粒子が 1 5. 4 個数%であった。

## 【 0 2 0 5 】

## &lt; トナー 6 の製造 &gt;

- ・テレフタル酸／フマル酸／無水トリメリット酸／プロピレンオキサイド
- 付加ビスフェノール A の誘導体からなるポリエステル樹脂 1 0 0 質量部
- ・銅フタロシアニン顔料 5 質量部
- ・ジ-*tert*-ブチルサリチル酸のアルミ化合物 2 質量部

上記材料をヘンシェルミキサーにより十分予備混合を行い、二軸押出式混練機により熔融混練し、冷却後ハンマーミルを用いて約 1 ~ 2 mm 程度に粗粉碎し、次いでエアージェット方式による微粉碎機で微粉碎した。さらに得られた微粉碎物を分級して、重量平均粒径が 5. 8  $\mu\text{m}$  である負摩擦帯電性のシアントナー粒子を得た。

## 【 0 2 0 6 】

得られたシアントナー粒子にシアントナー 1 の製造と同様に 2 種の外添剤を外添して負帯電性のシアントナー 6 を調製した。シアントナー 6 は、重量平均粒径 5. 8  $\mu\text{m}$ 、平均円形度 0. 9 5 4、2  $\mu\text{m}$  以下のトナー粒子が 2 6. 8 個数%であった。

## 【 0 2 0 7 】

## &lt; トナー 7 の製造 &gt;

銅フタロシアニン顔料のかわりにキナクリドン顔料 1 0 質量部を使用すること以外は、トナー 1 の製造と同様にマゼンタ色の重合粒子（トナー粒子）を得

た。得られた重合粒子にトナー 1 の製造と同様にして外添剤 2 種を外添して負帯電性のマゼンタトナー 7 を調製した。マゼンタトナー 7 は、重量平均粒径  $7.6 \mu\text{m}$ 、平均円形度  $0.973$ 、 $2 \mu\text{m}$  以下のトナー粒子が  $8.8$  個数%であった。

## 【0208】

## ＜トナー 8 の製造＞

銅フタロシアニン顔料のかわりに C. I. ピグメントイエロー 17 を 10 質量部使用すること以外は、トナー 1 の製造と同様にしてイエローの重合粒子（トナー粒子）を得た。得られた重合粒子にトナー 1 の製造と同様にして外添剤を外添して負帯電性のイエロートナー 8 を調製した。イエロートナー 8 は、重量平均粒径  $7.7 \mu\text{m}$ 、平均円形度が  $0.973$ 、 $2 \mu\text{m}$  以下のトナー粒子が  $10.1$  個数%であった。

## 【0209】

## ＜トナー 9 の製造＞

銅フタロシアニン顔料のかわりにカーボンブラック 12 質量部を使用すること以外は、トナー 1 の製造と同様にしてブラック色の重合粒子（トナー粒子）を得た。得られた重合粒子にトナー 1 の製造と同様にして外添剤を外添して負帯電性のブラックトナー 9 を調製した。ブラックトナーは、重量平均粒径  $7.2 \mu\text{m}$ 、平均円形度が  $0.977$ 、 $2 \mu\text{m}$  以下のトナー粒子が  $7.9$  個数%であった。

## 【0210】

## ＜2＞磁性キャリアの製造：

## ＜磁性キャリア 1 の製造＞

- ・フェノール（ヒドロキシベンゼン） 50 質量部
- ・37 質量%のホルマリン水溶液 80 質量部
- ・水 50 質量部
- ・シラン系カップリング剤で表面処理された  
マグネタイト微粒子 320 質量部
- （50%粒径  $0.25 \mu\text{m}$ 、体積抵抗値  $3 \times 10^5 \Omega \text{cm}$ ）
- ・シラン系カップリング剤で表面処理された

$\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>微粒子 80質量部

(50%粒径0.35 $\mu$ m、体積抵抗値 $6 \times 10^9 \Omega \text{cm}$ )

・25質量%のアンモニア水 15質量部

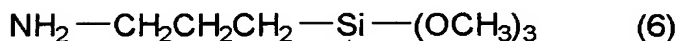
上記材料を四ツ口フラスコに入れ、攪拌混合しながら50分間で85℃まで昇温保持し、120分間反応・硬化させた。その後30℃まで冷却し500質量部の水を添加した後、上澄み液を除去し、沈殿物を水洗し、風乾した。次いでこれを減圧下(665Pa=5mmHg)160℃で24時間乾燥して、フェノール樹脂をバインダー樹脂とする磁性キャリアコア(A)を得た。

【0211】

得られた磁性キャリアコア(A)の表面に、下記一般式(6)で表される $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシランの3質量%メタノール溶液を塗布した。

【0212】

【化1】



【0213】

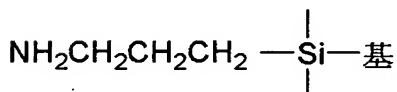
磁性キャリアコア(A)の表面は、0.12質量% $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシランで処理されていた。塗布中は、磁性キャリアコア(A)に剪断応力を連続して印加しながら、塗布しつつメタノールを揮発させた。

【0214】

磁性キャリアコア(A)の表面に

【0215】

【化2】



が存在しているのが確認された。

【0216】

上記処理機内のシランカップリング剤で処理された磁性キャリアコア(A)を50℃で攪拌しながら、シリコーン樹脂SR2410(東レダウコーニング(株)製)を、シリコーン樹脂固形分として20%になるようトルエンで希釈した後

、減圧下で添加して、0.5質量%の樹脂被覆を行った。

#### 【0217】

以後、窒素ガスの雰囲気下で2時間攪拌しつつ、トルエンを揮発させた後、窒素ガスによる雰囲気下で140℃、2時間熱処理を行い、凝集をほぐした後、200メッシュ（75μmの目開き）以上の粗粒を除去し、磁性キャリア1を得た。

#### 【0218】

得られた磁性キャリア1の50%粒径は35μm、体積抵抗値は $8 \times 10^{13} \Omega \text{ cm}$ 、79.6kA/m（1000エルステッド）における飽和磁化は44Am<sup>2</sup>/kgであり、残留磁化は5.1Am<sup>2</sup>/kg、真比重は3.70であり、嵩密度は1.86g/cm<sup>3</sup>であった。

#### 【0219】

##### <磁性キャリア2の製造>

磁性キャリア1の製造において、磁性キャリアコア（A）の代わりにBi-Ni-Zn-Fe組成のフェライトコアを使用する以外は同様にして、50%粒径38μm、体積抵抗値 $5 \times 10^{11} \Omega \text{ cm}$ 、飽和磁化66Am<sup>2</sup>/kg、残留磁化2.5Am<sup>2</sup>/kg、真比重4.71、嵩密度は2.35g/cm<sup>3</sup>の磁性キャリア2を得た。

#### 【0220】

##### <磁性キャリア3の製造>

- ・テレフタル酸無水トリメリット酸／プロピレンオキサイド
- 付加ビスフェノールAの誘導体からなるポリエステル樹脂 100質量部
- ・製造例1使用のマグネタイト 500質量部
- ・4級アンモニウム塩化合物 5質量部

上記材料をヘンシェルミキサーにより十分予備混合を行い、二軸押出式混練機により熔融混練し、冷却後ハンマーミルを用いて約1～2mm程度に粗粉碎し、次いでエアージェット方式による微粉碎機で微粉碎した。さらに得られた微粉碎物を分級した後、0.02μmのスチレン／メチルメタクリレート共重合樹脂粒子を、ハイブリタイザー（奈良機械社製）で乾式コートして、50%粒径43μ

m、体積抵抗値  $4 \times 10^9 \Omega \text{ cm}$ 、飽和磁化  $52 \text{ A m}^2 / \text{kg}$ 、残留磁化  $4.5 \text{ A m}^2 / \text{kg}$ 、真比重 4.05、嵩密度は  $1.66 \text{ g} / \text{cm}^3$  の磁性キャリア 3 を得た。

## 【0221】

## ＜磁性キャリア 4 の製造＞

磁性キャリア 1 の製造において、磁性キャリアコア (A) に  $0.02 \mu \text{m}$  のスチレン／メチルメタクリレート共重合樹脂粒子を、ハイブリタイザー（奈良機械社製）で乾式コートする以外は同様にして、50% 粒径  $38 \mu \text{m}$ 、体積抵抗値  $9 \times 10^{12} \Omega \text{ cm}$ 、飽和磁化  $41 \text{ A m}^2 / \text{kg}$ 、残留磁化  $5.2 \text{ A m}^2 / \text{kg}$ 、真比重 3.71、嵩密度は  $1.83 \text{ g} / \text{cm}^3$  の磁性キャリア 4 を得た。

## 【0222】

## ＜磁性キャリア 5 の製造＞

磁性キャリア 3 の製造において、粉碎分級条件を変える以外は同様にして、50% 粒径  $23 \mu \text{m}$ 、体積抵抗値  $1 \times 10^9 \Omega \text{ cm}$ 、飽和磁化  $50 \text{ A m}^2 / \text{kg}$ 、残留磁化  $4.6 \text{ A m}^2 / \text{kg}$ 、真比重 4.02、嵩密度は  $1.52 \text{ g} / \text{cm}^3$  の磁性キャリア 5 を得た。

## 【0223】

## ＜磁性キャリア 6 の製造＞

磁性キャリア 3 の製造において、粉碎分級条件を変える以外は同様にして、50% 粒径  $53 \mu \text{m}$ 、体積抵抗値  $3 \times 10^9 \Omega \text{ cm}$ 、飽和磁化  $51 \text{ A m}^2 / \text{kg}$ 、残留磁化  $4.7 \text{ A m}^2 / \text{kg}$ 、真比重 4.02、嵩密度は  $1.65 \text{ g} / \text{cm}^3$  の磁性キャリア 6 を得た。

## 【0224】

## ＜3＞感光体の製造：

## ＜感光体 1 の製造＞

感光体は負帯電用の有機光導電物質を用いた感光体であり、 $\phi 3.0 \text{ mm}$  のアルミニウム製のシリンダー上に機能層を 5 層設けた。

## 【0225】

第 1 層は導電層であり、アルミニウムシリンダーの欠陥などをならすため、ま



たレーザ露光の反射によるアモレの発生を防止するために設けられている厚さ約  $20\text{ }\mu\text{m}$  の導電性粒子分散樹脂層である。

## 【0226】

第2層は正電荷注入防止層（下引き層）であり、アルミニウム基体から注入された正電荷が感光体表面に帯電された負電荷を打ち消すのを防止する役割を果たし、6-66-610-12-ナイロンとメトキシメチル化ナイロンによって  $10^6\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$  程度に抵抗調整された厚さ約  $1\text{ }\mu\text{m}$  の中抵抗層である。

## 【0227】

第3層は電荷発生層であり、ジスアゾ系の顔料を樹脂に分散した厚さ約  $0.3\text{ }\mu\text{m}$  の層であり、レーザ露光を受けることによって正負の電荷対を発生する。

## 【0228】

第4層は電荷輸送層であり、ポリカーボネート樹脂にヒドラゾンを分散したものであり、P型半導体である。従って、感光体表面に帯電された負電荷はこの層を移動することはできず、電荷発生層で発生した正電荷のみを感光体表面に輸送することができる。

## 【0229】

第5層は電荷注入層であり、光硬化性のアクリル樹脂に  $\text{SnO}_2$  超微粒子、更に帯電部材と感光体との接触時間を増加させて、均一な帯電を行うために粒径約  $0.25\text{ }\mu\text{m}$  の四フッ化エチレン樹脂粒子を分散したものである。具体的には、酸素欠損型の低抵抗化した粒径約  $0.03\text{ }\mu\text{m}$  の  $\text{SnO}_2$  粒子を樹脂に対して  $120\text{ }\%$  質量%、更に四フッ化エチレン樹脂粒子を  $20\text{ }\%$  質量%、分散剤を  $1.0\text{ }\%$  質量%分散したものである。

## 【0230】

これによって感光体1の表面層の体積抵抗値は、荷電輸送層単体の場合  $5\times 10^{15}\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$  だったのに比べ、 $8\times 10^{11}\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$  にまで低下した。

## 【0231】

<4>帯電部材に用いる磁性粒子の製造：

<磁性粒子aの製造>

$\text{MgO}$  を  $10\text{ }\%$  質量部、 $\text{MnO}$  を  $10\text{ }\%$  質量部、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を  $80\text{ }\%$  質量部それぞれ微

粒化した後、水を添加混合し、造粒した後、 $1300^{\circ}\text{C}$ にて焼成し、粒度を調整した後、平均粒径 $22\mu\text{m}$ のフェライト芯材（飽和磁化 $63\text{Am}^2/\text{kg}$ ）を得た。

## 【0232】

このフェライト芯材に、イソプロポキシトリイソステアロイルチタネート10質量部をトルエン99質量部／水1質量部に混合させたものを、0.1質量部となるように表面処理して、50%粒径が $25.5\mu\text{m}$ 、体積抵抗値が $7\times 10^7\Omega\text{cm}$ の磁性粒子aを得た。

## 【0233】

## 〔実施例1〕

上記で得られた磁性キャリア1（92質量部）とシアントナー1（8質量部）をV型混合機で混合し、スタート用シアン現像剤1とした。

## 【0234】

一方、磁性キャリア1（1質量部）とシアントナー1（19質量部）をV型混合機で混合し、補給用シアン現像剤1とした。

## 【0235】

次に、市販の複写機GP55（キヤノン製）の現像装置を図3に示す如く改造した。具体的には、現像スリーブとしては $\phi 16\text{mm}$ のSUSスリーブをサンドブラスト処理によって表面形状を表面粗さ $R_z = 12.1\mu\text{m}$ に調整したものを使用した。

## 【0236】

帯電部材としては、図5に示す磁気ブラシ帯電器を用いて磁性粒子aを使用し、感光体の当接部に対して逆方向に100%で回転させ、直流／交流電界（ $-700\text{V}$ 、 $1.5\text{kHz}/1.2\text{kVpp}$ ）を重畳印加し、感光体を帯電させる。また、クリーニングユニットを取り外し、現像コントラスト $250\text{V}$ 、カブリとの反転コントラスト $-180\text{V}$ に設定し、不示図の現像バイアス印加手段から図7の非連続の交流電圧を有する現像バイアスを印加し、定着装置を加熱ローラ、加圧ローラともに、表層をPFA（4フッ化エチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体）で $1.2\mu\text{m}$ 被覆したローラに変更し、且つ、オイル塗

布機構を除去した構成に改造した。

【0237】

画像面積35%のオリジナル原稿を使用し、23℃/60%（以下、「N/N」とも記載する）、23℃/5%（以下、「N/L」とも記載する）、32.5℃/90%（以下、「H/H」とも記載する）の各環境で、それぞれCLC80g紙（キヤノン販売社製）を用いて120mm/secの画像形成速度で通紙試験を行い、以下の評価方法に基づいて評価した。

【0238】

結果を表1に示すが、表1からわかるように良好な結果が得られた。

【0239】

[評価方法・基準]

(1) 画像濃度

画像濃度は、SPIフィルターを装着したマクベス社製マクベスデンストメータRD918タイプ (Macbeth Densitometer RD918 manufactured by Macbeth Co.) を使用して、オリジナル画像濃度1.5で普通紙上に形成された画像の4隅、中央の5点平均の相対濃度として測定した。

【0240】

(2) ハーフトーン再現性

オリジナル画像濃度0.3を用いて(1)同様相対濃度として測定した。

◎: 0.3~0.4

○: 0.25~0.3未満

△: 0.20~0.25未満

×: 0.2未満

【0241】

(3) カブリ

画出し前の普通紙の平均反射率Dr (%) をリフレクトメータ（東京電色株式会社製の「REFLECTOMETER MODEL TC-6DS」）によって測定した。一方、普通紙上にベタ白画像を画出しし、次いでベタ白画像の反射

率  $D_s$  (%) を測定した。カブリ (%) は下記式から算出する。

【0 2 4 2】

$$Fog (\%) = D_r (\%) - D_s (\%)$$

◎ : 0.4 % 未満

○ : 0.4 ~ 0.8 % 未満

△ : 0.8 ~ 1.2 % 未満

× : 1.2 % 以上

【0 2 4 3】

(4) ベタ均一性

オリジナル画像濃度 1.5 を用いて (1) 同様 5 点の相対濃度を測定し、最大濃度差として測定した。

◎ : 0.0 ~ 0.05 未満

○ : 0.05 ~ 0.15 未満

△ : 0.15 ~ 0.25 未満

× : 0.25 以上

【0 2 4 4】

〔比較例 1〕

実施例 1 において、シアントナー 2 を使用する以外は同様にして行ったところ、表 1 に示すように各環境の通紙条件で画像濃度が低下し、カブリも悪化した。これは、トナーの粒径が小さいために、トナーの帯電均一性が損なわれたためと推測される。

【0 2 4 5】

〔比較例 2〕

実施例 1 において、シアントナー 3 を使用する以外は同様にして行ったところ、表 1 に示すように H/H 下の通紙条件でハーフトーン再現性が低下し、カブリも悪化した。これは、トナーの粒径が大きいために、トナーの帯電性が低く、潜像に忠実に現像することが困難になったためと推測される。

【0 2 4 6】

〔比較例 3〕

実施例 1 において、シアントナー 4 を使用する以外は同様にして行ったところ、表 1 に示すように各環境の通紙条件で、紙が定着ローラーに貼りつき、ハーフトーン再現性が低下し、ベタ均一性も悪化したので初期評価だけで評価を中止した。これは、トナーにワックスが無いために、トナーがオフセットして通紙することが困難になったためと推測される。

## 【 0 2 4 7 】

## 〔比較例 4〕

実施例 1 において、シアントナー 5 を使用する以外は同様にして行ったところ、表 1 に示すように特に H/H 下の通紙条件で、ハーフトーン再現性が低下し、カブリ、ベタ均一性も悪化した。これは、トナーにワックスが多いために、トナーがキャリアにスペントして帯電が不均一になったためと推測される。

## 【 0 2 4 8 】

## 〔実施例 2〕

実施例 1 において、シアントナー 6 を使用する以外は同様にして行ったところ、表 1 に示すように H/H 下の通紙条件で若干特性が悪化したものの実用上問題無い結果が得られた。これは、トナー非球形状になったために、転写性が若干悪化したためと推測される。

## 【 0 2 4 9 】

## 〔比較例 5〕

実施例 1 において、磁性キャリア 1 (1 質量部) とシアントナー 1 (1 質量部) を V 型混合機で混合した補給用シアン現像剤 2 を使用する以外は同様にして行ったところ、表 1 に示すように各環境の通紙条件で、500 枚時点で、画像濃度低下、ベタ均一性が悪化したので評価を中止した。これは、補給現像剤中のトナー量が少ないうえに、ベタ画像において、トナー補給が追いつかず、不均一になったためと推測される。

## 【 0 2 5 0 】

## 〔比較例 6〕

実施例 1 において、磁性キャリア 1 (1 質量部) とシアントナー 1 (60 質量部) を V 型混合機で混合した補給用シアン現像剤 3 を使用する以外は同様にして

行ったところ、表1に示すように各環境の通紙条件で、カブリが悪化した。これは、補給現像剤中のキャリア量が少ないために、トナースペントしたキャリアの交換が追いつかず、トナーの帯電が不均一になったためと推測される。

## 【0251】

## 〔比較例7〕

実施例1において、磁性キャリア2を使用する以外は同様にして行ったところ、表1に示すように各環境の通紙条件で、カブリが悪化した。これは、キャリアの比重が大きいため現像剤にストレスがかかりやすく、トナースペントが多くなり、トナーの帯電が不均一になったためと推測される。

## 【0252】

## 〔実施例3〕

実施例1において、磁性キャリア2を使用する以外は同様にして行ったところ、表1に示すように特にN/L下の通紙条件で特性が悪化したものの、良好な結果が得られた。これは、キャリアが非球状であるために、現像機内の循環性が若干悪化し、トナーへの帯電付与能が低下したためと推測される。

## 【0253】

## 〔実施例4〕

実施例1において、磁性キャリア4を使用する以外は同様にして行ったところ、表1に示すように若干カブリ抑制が悪化するだけでなく、ハーフトーン再現性及びベタ均一性も低下したものの、良好な結果が得られた。これは、コート樹脂が、熱可塑性のスチレン系樹脂のために、耐トナースペント性が低下したものと推測される。

## 【0254】

## 〔実施例5〕

実施例1において、磁性キャリア5を使用する以外は同様にして行ったところ、表1に示すように各環境で特性が若干悪化したものの、良好な結果が得られた。これは、キャリアの粒径が小さいために、現像機内での循環が乱され、現像スリーブ上のコートムラが生じやすくなったものと推測される。

## 【0255】

〔実施例 6〕

実施例 1 において、磁性キャリア 6 を使用する以外は同様にして行ったところ、表 1 に示すように各環境で特性が若干悪化したものの、良好な結果が得られた。これは、キャリアの粒径が大きいために、トナーへの帯電付与能が低下し、トナーの帯電不均一が生じやすくなったものと推測される。

【 0 2 5 6 】

〔実施例 7〕

マゼンタトナー 7、イエロートナー 8、シアントナー 1、ブラックトナー 9 を使用し、CLC 1 0 0 0 (キヤノン製) を改造した、図 6 の画像形成装置を用いて、フルカラー画像を作成したところ、実施例 1 と同様に良好な結果が得られた。

【 0 2 5 7 】

【表1】

	ト ン	キ ヤ	補給 現像剤 トナキヤ	画像濃度(D1.6) (初期2万枚後)			ハフト再現性 (初期2万枚後)			カブリ (初期2万枚後)			ハフト均一性 (初期2万枚後)			備考
				N/N	N/L	H/H	N/N	N/L	H/H	N/N	N/L	H/H	N/N	N/L	H/H	
実施例 1	1	1	1/19	1.51/1.50	1.48/1.46	1.53/1.55	◎/◎	◎/◎	◎/◎	◎/◎	◎/◎	◎/◎	◎/◎	◎/◎	◎/◎	
比較例 1	2	1	1/19	1.32/1.23	1.25/1.10	1.35/1.40	◎/◎	◎/◎	◎/◎	◎/◎	◎/◎	◎/◎	◎/◎	◎/◎	◎/◎	
比較例 2	3	1	1/19	1.50/1.55	1.52/1.43	1.52/1.57	◎/◎	◎/◎	◎/◎	◎/◎	◎/◎	◎/◎	◎/◎	◎/◎	◎/◎	
比較例 3	4	1	1/19	1.43/中止	1.41/中止	1.48/中止	×/中止	×/中止	×/中止	◎/中止	◎/中止	◎/中止	×/中止	×/中止	×/中止	初期評価 中止
比較例 4	5	1	1/19	1.50/1.43	1.47/1.40	1.51/1.62	◎/◎	◎/◎	◎/◎	◎/◎	◎/◎	◎/◎	◎/◎	◎/◎	◎/◎	
比較例 5	1	1	1/1	1.51/中止	1.48/中止	1.53/中止	◎/中止	◎/中止	◎/中止	◎/中止	◎/中止	◎/中止	◎/中止	◎/中止	◎/中止	500枚評価 中止
比較例 6	1	1	1/60	1.51/1.57	1.48/1.53	1.53/1.61	◎/◎	◎/◎	◎/◎	◎/◎	◎/◎	◎/◎	◎/◎	◎/◎	◎/◎	
比較例 7	1	2	1/19	1.45/1.38	1.43/1.35	1.50/1.42	◎/◎	◎/◎	◎/◎	◎/◎	◎/◎	◎/◎	◎/◎	◎/◎	◎/◎	
実施例 2	6	1	1/19	1.52/1.55	1.45/1.41	1.55/1.59	◎/◎	◎/◎	◎/◎	◎/◎	◎/◎	◎/◎	◎/◎	◎/◎	◎/◎	
実施例 3	1	3	1/19	1.52/1.46	1.47/1.41	1.55/1.48	◎/◎	◎/◎	◎/◎	◎/◎	◎/◎	◎/◎	◎/◎	◎/◎	◎/◎	
実施例 4	1	4	1/19	1.50/1.43	1.47/1.41	1.54/1.59	◎/◎	◎/◎	◎/◎	◎/◎	◎/◎	◎/◎	◎/◎	◎/◎	◎/◎	
実施例 5	1	5	1/19	1.52/1.50	1.47/1.48	1.56/1.58	◎/◎	◎/◎	◎/◎	◎/◎	◎/◎	◎/◎	◎/◎	◎/◎	◎/◎	
実施例 6	1	6	1/19	1.45/1.40	1.42/1.35	1.56/1.51	◎/◎	◎/◎	◎/◎	◎/◎	◎/◎	◎/◎	◎/◎	◎/◎	◎/◎	



【 0 2 5 8 】

【発明の効果】

本発明の補給現像剤は、上記の構成を有するから、環境に左右されることなくトナーの帯電性が安定化し、良好な画質を長期にわたって得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の補給用現像剤が使用されるロータリー回転方式の現像装置を備えた画像形成装置の一つの実施の形態である図を示す。

【図 2】

図 1 の現像装置の一つの実施の形態である図を示す。

【図 3】

図 1 の現像装置を説明するための拡大構成図を示す。

【図 4】

図 3 の現像装置の一つの実施の形態である図を示す。

【図 5】

本発明のクリーナーレスシステムに使用される現像装置を備えた画像形成装置の一つの実施の形態である図を示す。

【図 6】

本発明のフルカラー画像形成装置の一つの実施の形態である図を示す。

【図 7】

図 5 で用いられる画像形成装置に使用される現像バイアスの非連続の交流電界を有するバイアスを示す。

【符号の説明】

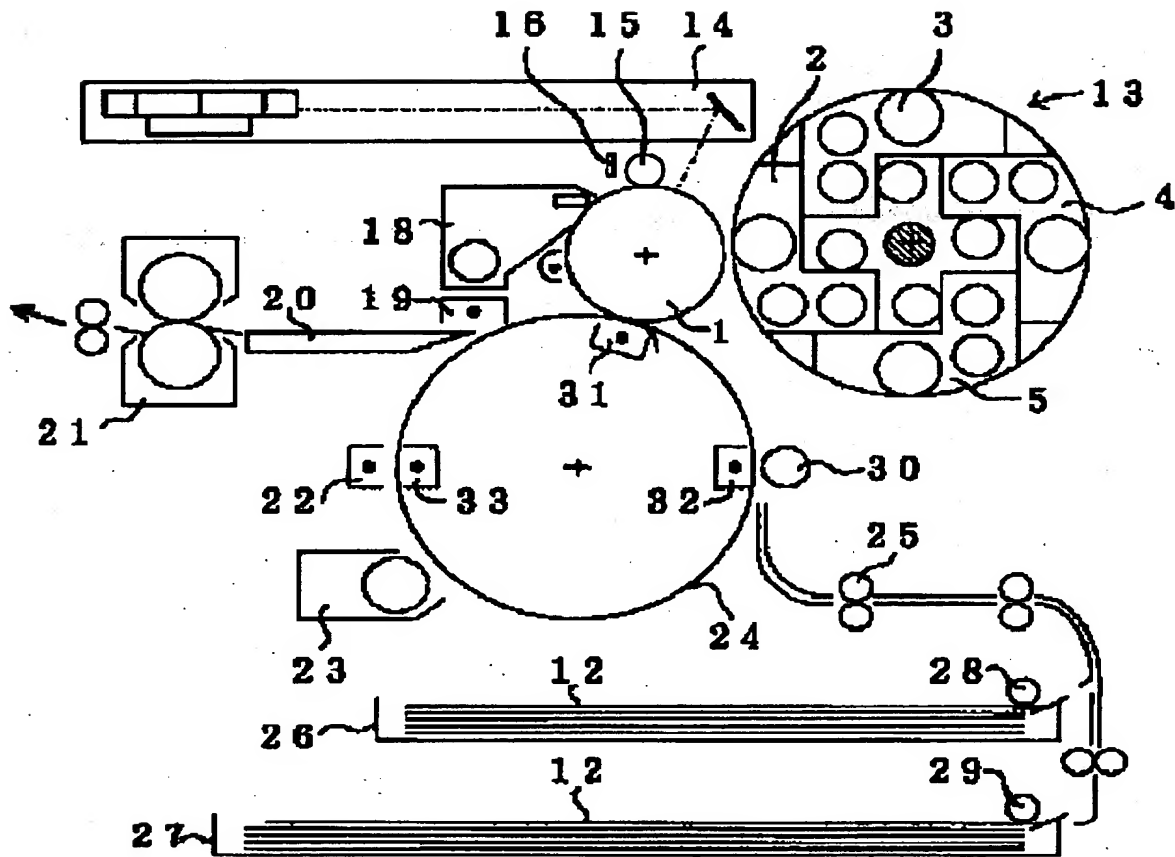
- 1 感光ドラム
- 2, 3, 4, 5 現像装置
- 6 現像スリーブ
- 7 規制ブレード
- 8 マグネットローラ
- 9 補給現像剤収容装置

- 1 0, 1 1 現像剤搬送スクリュー
- 1 2 転写材
- 1 3 現像装置
- 1 4 露光手段
- 1 5 ローラー帯電装置
- 1 7 現像槽
- 1 8, 2 3 クリーニング装置
- 1 9, 2 2, 3 3 除電装置
- 2 0 搬送ガイドブザイ部材
- 2 1 定着機
- 2 4 転写ドラム
- 2 5 レジローラー
- 2 6, 2 7 給紙トレイ
- 2 8, 2 9 送りローラー
- 3 0 対向ローラー
- 3 1 転写装置
- 3 2 吸着装置
- 3 4 現像剤排出口
- 3 5 現像剤回収口
- 3 7 現像剤一次保管部
- 3 8 現像剤回収オーガ

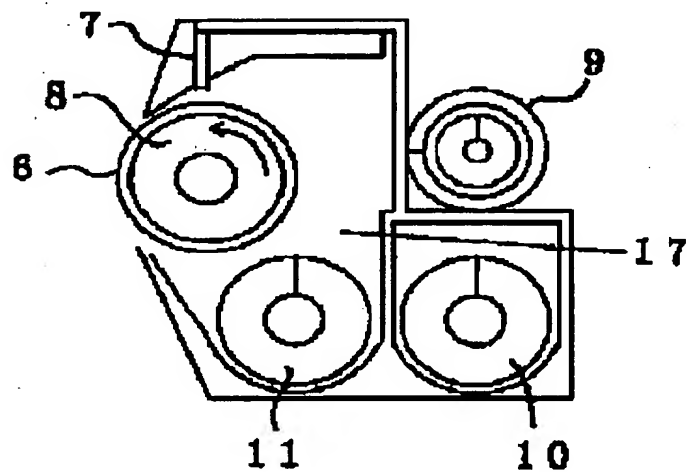
【書類名】

図面

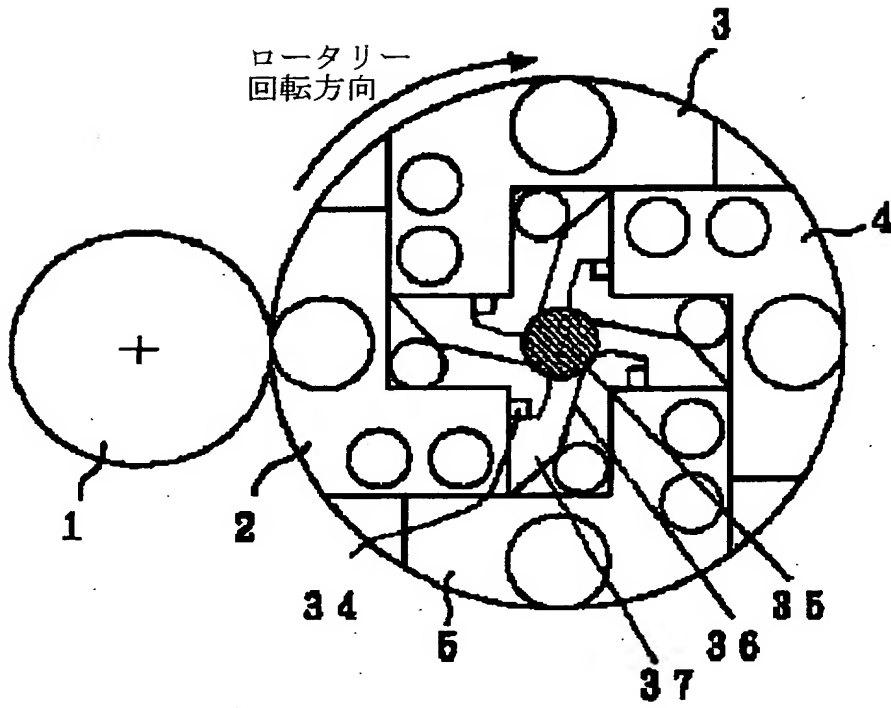
【図1】



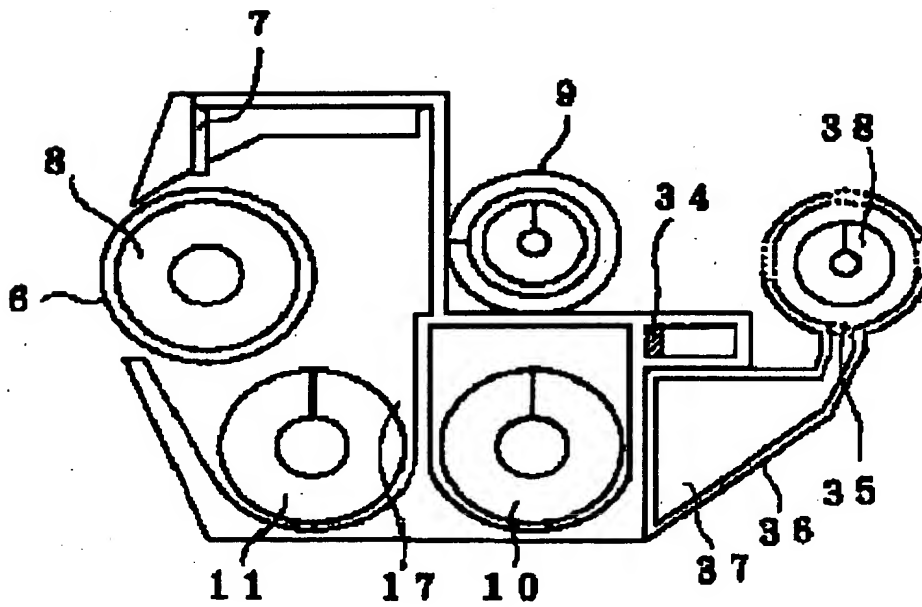
【図2】



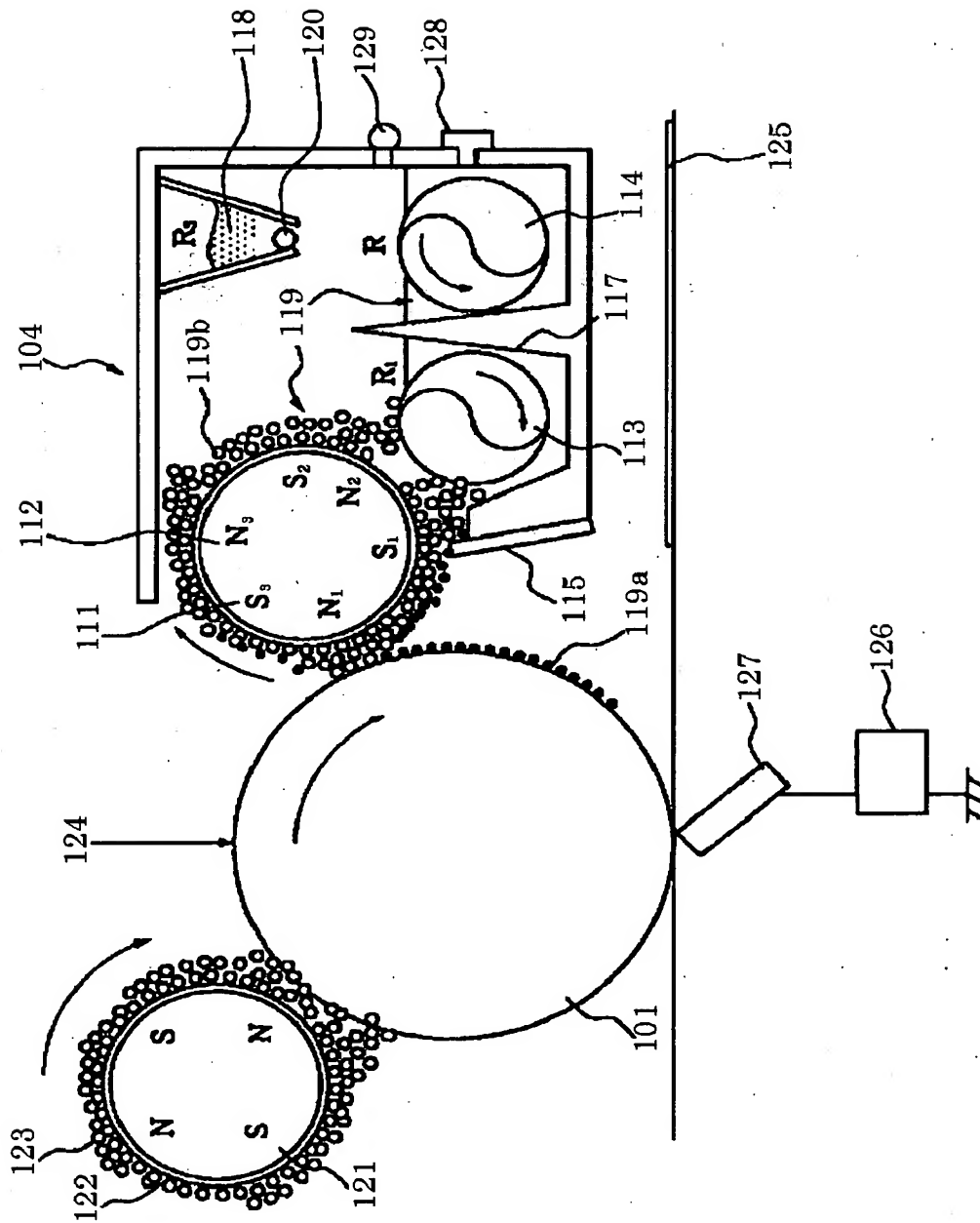
【図 3】



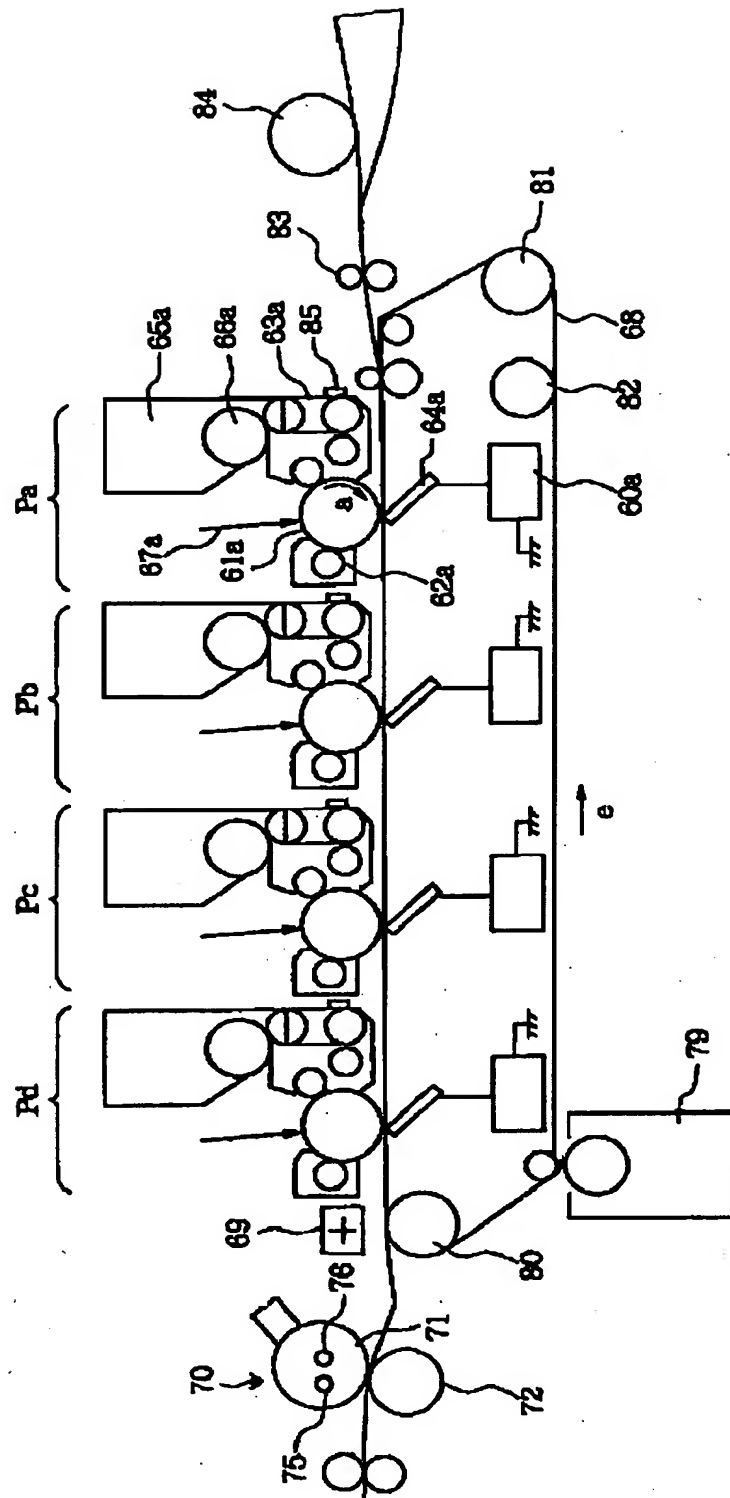
【図 4】



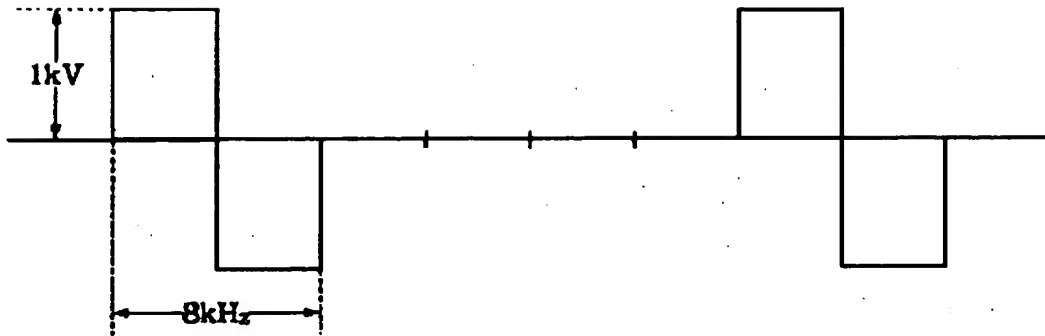
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 環境に左右されることなくトナーの帯電性が安定化し、良好な画質を長期にわたって得ることができる補給用現像剤を提供することにある。

【解決手段】 トナーとキャリアからなる二成分現像剤を収容した現像機を用いて潜像保持体の潜像を現像するに際して、補給用現像剤を補給しながら現像を行う現像方法に使用するための補給用現像剤であって、

キャリアとトナーを質量部で、キャリア1部に対してトナー2～50部の配合割合で含有し、該キャリアが少なくとも無機化合物粒子とバインダー樹脂とを有する磁性微粒子分散型樹脂キャリアであり、該トナーが、重量平均粒径3乃至10  $\mu\text{m}$ であり、固体ワックスを1乃至40質量%含有していることを特徴とする。

【選択図】 なし



【書類名】 手続補正書  
【提出日】 平成14年 2月21日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【事件の表示】  
    【出願番号】 特願2001- 54233  
【補正をする者】  
    【識別番号】 000001007  
    【氏名又は名称】 キヤノン株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100096828  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 渡辺 敬介  
    【電話番号】 03-3501-2138  
【手続補正 1】  
    【補正対象書類名】 明細書  
    【補正対象項目名】 0 0 5 3  
    【補正方法】 変更  
    【補正の内容】 1  
【プルーフの要否】 要

## 【 0 0 5 3 】

本発明の補給現像剤においては、上述のキャリアと後述のトナーとを、キャリア 1 質量部に対してトナー 2 ～ 5 0 質量部の配合割合で含有させたことに特徴がある。トナーが 5 0 質量部を超えると、本発明の磁性微粒子分散型キャリアを用いても、耐久によるカブリあるいはトナー飛散等が生じやすく、サービスマンによる現像剤の交換が必要となり好ましくない。一方、2 質量部未満であると、現像剤の寿命は向上するものの、キャリア量が多いために、補給現像剤量が重くなり、補給現像剤容器から、現像機への排出性が悪化したり、回収した劣化現像剤の回収手段が複雑になったりして好ましくない。さらに、補給現像剤容器内の実質トナー量が減少して、トナー容器の交換頻度が多くなり、ユーザーの負荷が増えるばかりでなく、コストUPにもなり好ましくない。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 1 - 0 5 4 2 3 3
受付番号	5 0 2 0 0 2 3 6 8 9 1
書類名	手続補正書
担当官	第二担当上席 0 0 9 1
作成日	平成 1 4 年 2 月 2 6 日

<認定情報・付加情報>

【補正をする者】

【識別番号】 000001007

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100096828

【住所又は居所】 東京都千代田区有楽町 1 丁目 4 番 1 号 三信ビル  
2 2 9 号室

【氏名又は名称】 渡辺 敬介

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000001007]

1. 変更年月日

1990年 8月30日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

氏 名

キャノン株式会社